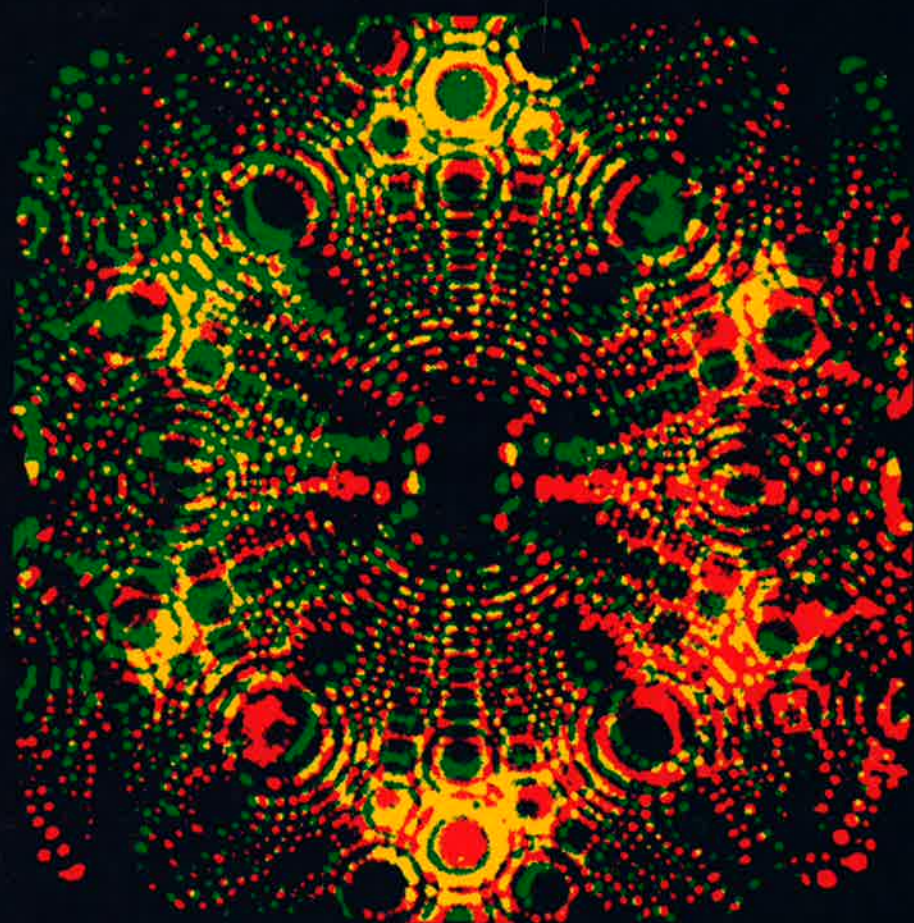


L'actualité
chimique

publiée
par la
Société
Chimique
de France

avril 1973
n° 1



TRESOR DE LA LANGUE FRANÇAISE

DICTIONNAIRE DE LA LANGUE DU 19^e ET DU 20^e SIECLE

Deux tomes parus d'une série de 14 volumes
édité par
le Centre National de la Recherche Scientifique

Le "Trésor de la Langue Française",
alliance du travail des linguistes et du traitement
des données par les informaticiens est une œuvre de
conception nouvelle, qui s'adresse aussi bien
au grand public qu'aux spécialistes.

La diffusion est assurée par la librairie Klincksieck :
11, rue de Lille - 75007 PARIS
Prix de l'ouvrage : 200 F chaque tome
Réduction de 10 % accordée aux agents du CNRS

Interchimie 74

6-12 juin 1974

Parc des expositions - Porte de Versailles

En date du 15 décembre dernier, sous la signature de M. H. DÉLÉGUÉ, Président du Comité d'Organisation, vous était présenté « INTERCHIMIE » qui, nous vous le rappelons, se déroulera en même temps qu'« EUROPLASTIQUES », du 6 au 12 juin 1974, dans le cadre du Parc des Expositions, Porte de Versailles, à Paris.

Simultanément vous était annoncée la tenue d'un important Congrès organisé par la Société de Chimie Industrielle.

Désigné par le Comité d'Organisation d'« INTERCHIMIE » comme Commissaire Général de la manifestation et par la Société de Chimie Industrielle comme Président du Comité Scientifique du Congrès, j'ai l'honneur de vous apporter un certain nombre de précisions, tant à propos de l'Exposition elle-même que du Congrès qui lui est jumelé.

Un mot tout d'abord en vue de dissiper la confusion qui règne dans les esprits, confusion qui ressort des différents contacts que nous avons eus jusqu'ici avec l'industrie.

A la même époque qu'« INTERCHIMIE » doit se dérouler, à Bruxelles, le « X^e SALON INTERNATIONAL DE LA CHIMIE » qui se présente comme la suite naturelle des précédents Salons de la Chimie qui ont eu lieu en France. Or, il doit être bien clair qu'une solution de continuité est intervenue entre le « SALON DE LA CHIMIE DE PARIS 71 » et le « SALON DE LA CHIMIE » projeté à Bruxelles en 1974.

En effet, à la demande, tant du Génie Chimique que de la Chimie elle-même, l'agrément, dont aucun Salon International ne peut se passer en France, a été refusé au « X^e SALON INTERNATIONAL DE LA CHIMIE » par le Ministère du Commerce.

C'est alors qu'à titre purement privé, et dans une tentative de survie, le « X^e SALON INTERNATIONAL DE LA CHIMIE » s'est transporté à Bruxelles, motivant ce transfert par deux arguments :

- le « X^e SALON INTERNATIONAL DE LA CHIMIE » de Bruxelles sera totalement indépendant des Professions,
- PARIS a été délaissé au bénéfice de BRUXELLES sous le prétexte que PARIS ne dispose pas des locaux nécessaires.

En ce qui concerne le premier argument, il appartiendra aux Exposants de se poser la question de savoir si les Expositions industrielles peuvent se faire en dehors du consensus des Professions intéressées.

En ce qui concerne le problème des locaux, nous rappellerons seulement que PARIS est le cadre de plus d'une centaine de salons spécialisés comprenant notamment de grandes Expositions Internationales, que, précisément, « EUROPLASTIQUES » est l'une d'elles et que les locaux seront à ce point suffisants qu'ils pourront abriter, à la fois « INTERCHIMIE » et « EUROPLASTIQUES ».

Cette simultanéité de deux grandes Expositions, qui coopèrent étroitement, et d'une grande Conférence Internationale de haut niveau, donne à cet ensemble de manifestations un caractère unique de prestige et d'efficacité auquel la manifestation de Bruxelles ne peut prétendre.

Ne s'y sont pas trompées plus de 350 firmes qui nous ont fait part, 16 mois avant la manifestation, de leur intention d'exposer.

Ceci dit, que sera « INTERCHIMIE 74 » ?

L'objectif essentiel poursuivi est de faire connaître la dynamique du secteur industriel de la Chimie, ce qui implique la présentation de matériel et de techniques.

Matériel :

Un Salon classique présente essentiellement la performance, ce qui est très important et nous ne romprons pas avec la tradition ; mais notre Exposition vise également à montrer comment ce matériel s'intègre efficacement dans les chaînes de fabrication. Il est suggéré aux Exposants de faire un effort en ce sens, effort qui sera soutenu dans le cadre du Congrès de Génie Chimique organisé par la Société de Chimie Industrielle qui se tiendra au même moment à la Maison de la Chimie. Pendant le Congrès auront lieu de grandes conférences et discussions sur la logistique industrielle.

Procédés et perfectionnements :

L'exposition a l'ambition de montrer toute leur valeur technologique.

Nous assistons, en effet, actuellement dans le monde, à un accroissement rapide du nombre et de la vitesse des transferts de technique soit, entre pays industrialisés soit, entre ceux-ci et les pays en développement.

Nous assistons également au développement rapide de procédés traitant des produits présents à l'état de traces, que le but poursuivi soit la production (minerais pauvres). la récupération, ou la lutte contre toute forme de pollution,

Devant cette situation accentuée par le grand phénomène de notre époque : l'émergence de l'Asie, nous pouvons prévoir qu'une Exposition moderne provoquera et facilitera de nombreux échanges de vues et probablement des négociations. Elle sera, en tout cas, le support d'une information qu'il est encore difficile de rassembler.

Bien entendu, l'Industrie chimique fabrique des produits ; mais nous savons qu'une Exposition n'apporte qu'une aide limitée au développement commercial des produits connus. « INTERCHIMIE » ne refuse évidemment pas de les présenter ; mais nous pensons que, seules, les industries ayant mis au point des nouveautés seront intéressées à les faire connaître dans le cas d'une action technico-commerciale à laquelle « INTERCHIMIE » se prête particulièrement bien.

Par contre, la présentation de procédés exige de la part des Industries un effort et des dépenses moindres qui s'avèrent de ce fait rentables.

Pour cette présentation de procédés, « INTERCHIMIE » mettra au point une formule de stands précisément étudiée en vue d'éviter l'escalade des dépenses résultant des rivalités dans l'importance des espaces occupés et dans la sophistication des décorations.

J'ai donné des instructions au Commissariat d'« INTERCHIMIE » en vue de me transmettre toutes les questions posées par les Exposants désireux de participer à cette présentation de procédés à laquelle j'attache une grande importance.

Je m'occuperai personnellement de leurs problèmes pour qu'ils retirent de leur participation le maximum de résultats.

En effet, c'est avec les participants eux-mêmes que sera définie de façon précise cette présentation de procédés qui constitue une innovation dans le domaine des Expositions de Chimie.

Pierre PIGANOL,
Commissaire Général.

64^e exposition de physique

La 64^e Exposition de Physique se tiendra au Centre National des Industries et des Techniques (C.N.I.T.) à Paris-Puteaux, du 11 au 18 avril 1973.

Conservant une périodicité de 18 à 24 mois, elle réunira les exposants présentant des matériels scientifiques, dans la même enceinte que l'Exposition MESUCORA qui est triennale.

Les dernières expositions de Physique ont eu lieu en 1964, en 1967 jumelée avec MESUCORA, en 1969 et en 1971, exposition tenue conjointement au Salon du Laboratoire 1971.

L'Exposition de Physique est organisée par la Société Française de Physique.

Réservée longtemps aux seules expériences de physique et montages originaux destinés aux Physiciens, elle a modifié sa physionomie en même temps que s'élargissait le champ d'application des méthodes physiques et qu'augmentait l'importance des matériels destinés aux chercheurs.

L'Exposition de Physique a conservé de son origine son double but :

- faire connaître les progrès réalisés dans de nombreux domaines de la Physique par les laboratoires de recherche publics ou privés qui présentent des expériences originales ;
- réunir l'ensemble des techniques les plus récentes mises à la disposition des chercheurs par l'industrie.

Ces deux aspects de l'Exposition de Physique répondent aux besoins d'un public très spécialisé et de haute qualité qui vient y puiser des renseignements et y apporter ses problèmes spécifiques.

De la confrontation des besoins de la recherche et des possibilités de l'industrie naît un dialogue des plus fructueux qui fait de l'Exposition de Physique le lieu de rencontre privilégié de la recherche et de l'industrie.

Jumelée cette année avec l'Exposition Internationale MESUCORA (Mesure, Contrôle, Régulation, Automatisme), elle occupera une partie du niveau 1 du C.N.I.T. L'ensemble des deux manifestations se déroulera sur les niveaux 1, 2 et 3.

L'Exposition de Physique limitant la présentation de ses exposants aux appareils scientifiques récents, un certain

nombre de firmes dont la production s'étend à la fois sur les programmes de MESUCORA et de l'Exposition de Physique auront des stands situés à la lisière des deux manifestations.

Les stands de l'Exposition seront autant que possible groupés selon les différentes disciplines de la Physique : Acoustique, appareils de mesure, cryogénie, électronique et électronique de mesure, enseignement, matériel de laboratoire, matériaux spéciaux, optique, physique nucléaire, radioactivité, vide, etc...

Une section, dont les présentations sont chaque année plus nombreuses, est plus spécialement réservée au matériel destiné à l'enseignement de la Physique auquel la Société Française de Physique a toujours attaché un intérêt particulier.

Comme dans les années antérieures, un recueil de documents techniques concernant les appareils nouveaux exposés sera édité à l'occasion de l'Exposition. Ce CATALOGUE DE L'EXPOSITION DE PHYSIQUE constitue un véritable manuel de l'instrumentation physique, unique en son genre, et trouve sa place dans tous les laboratoires, en France autant qu'à l'étranger.

Les visiteurs trouveront dans l'ensemble MESUCORA-PHYSIQUE complété par le congrès MESUCORA 73, le panorama des techniques mises à leur disposition pour la recherche autant que pour ses applications.

La Société Française de Physique célébrera en 1973 le centenaire de sa fondation et présentera à cette occasion, à côté d'une série de conférences, une exposition mise au point avec le concours du Palais de la Découverte.

Pour les exposants :

MESUCORA-PHYSIQUE

C.N.I.T., 20, rue Carpeaux, 92806 Puteaux
Tél. : 722.78.10

Pour les visiteurs, Exposition de Physique :

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE

33, rue Croulebarbe, 75013 Paris
Tél. : 707.32.98



ANTARÈS
éditions d'art
saint-cloud

Estampes originales à tirage limité
Edition et Distribution

GUY PROUTÉ et JACQUELINE EZRATTY

15, rue du 18 juin, 92210 Saint-Cloud-France. Tél. (01) 602.04.33

pourquoi dit-on
que nous sommes leader?

informations chimie

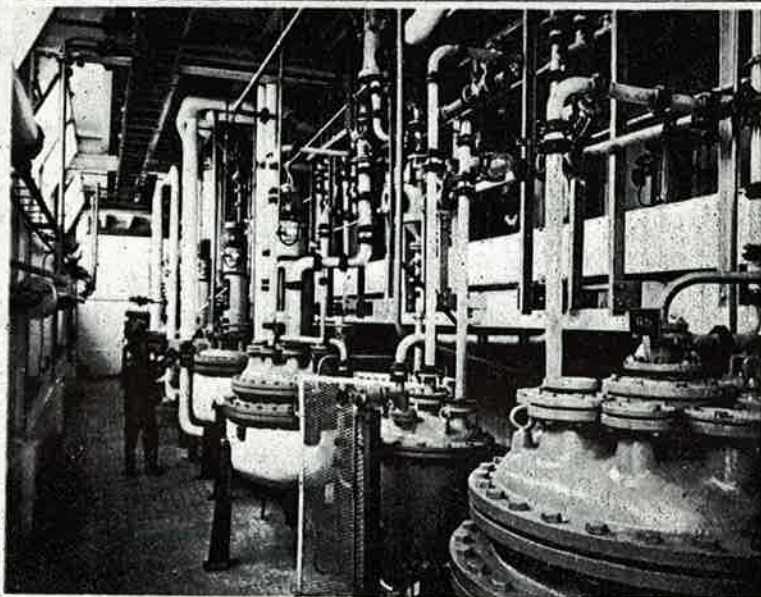


informations chimie

informations chimie

ICP HAUTS POLYMERES

mensuel
janvier 1973 / n° 116
INFCAR 1163-150 (1973) 16 F



les investissements : mention bien
synthèse des copolymères séquencés et greffés
les fibres chimiques en Europe / les aromatiques
la microanalyse au CNRS
la chimie dans la région Rhône-Alpes

ed par et
documentation
industrielle **edr**

Il est toujours facile de dire qu'on est le premier, encore faut-il le prouver. Aussi, est-ce à nos lecteurs que nous avons laissé le soin de répondre. C'est par leur choix que s'est affirmée cette définition donnée à INFORMATIONS-CHIMIE de premier journal français de la chimie. Parce qu'INFORMATIONS-CHIMIE apporte :

à ses lecteurs

ce qu'ils attendent d'une revue spécialisée dans le domaine de la chimie.

- la qualité de l'information et l'esprit dans lequel elle est traitée;
- la facilité de lecture, grâce à une mise en page moderne et soignée, grâce à des rubriques régulières clairement présentées, faciles à consulter;
- par son supplément hebdomadaire, une information économique instantanée nécessaire à certains services dans l'entreprise;
- le contenu informatif d'une publicité technique dont les progrès ont été considérables ces dernières années;
- le contact avec l'annonceur par le moyen du service lecteurs.

à ses annonceurs

- l'assurance de répondre à l'intérêt des hommes de la recherche comme à ceux du marketing, à la curiosité des services financiers ou de l'exportation, aux préoccupations des services achats comme à celles des responsables de l'entretien;
 - la possibilité de mesurer l'impact commercial de leurs produits, procédés, ou services, grâce au contact direct entre lecteurs et annonceurs (service lecteurs);
 - d'élargir l'étendue de leur audience à l'échelle internationale, en étant présents dans le numéro de langue anglaise. Publié tous les ans en Novembre, il diffuse à l'étranger les articles, dont l'originalité et l'intérêt général sont significatifs des développements de la technique française;
 - de favoriser la rémanence de leurs annonces, par le fait même qu'INFORMATIONS-CHIMIE est un instrument de travail qui se lit, se compulse, s'archive, se conserve.
- En résumé, la certitude de bénéficier de la couverture la plus étendue dans les secteurs de l'industrie chimique, pétrochimique et parachimique.



le premier
journal
français
de la chimie

edr →

5, rue Jules lefebvre. 75009 paris.
téléphone 874.53.70 +

sous presse

Revue **PHYSIQUE ET CHIMIE** — n° 13

MATÉRIAUX NOUVEAUX

Préface de G. CHAMPETIER,
Membre de l'Institut, Directeur de l'E.S.P.C.I.

Introduction

Propriétés thermiques des matériaux

F. CABANNES

Centre de recherches sur la physique des hautes températures, C.N.R.S., Orléans

Propriétés électroniques des matériaux

J. FRIEDEL

Laboratoire de physique des solides, Université Paris-Sud, Orsay

Propriétés chimiques des matériaux

P. HAGENMULLER

Service de chimie minérale structurale, Université de Bordeaux I

Propriétés mécaniques des matériaux nouveaux

J. MANDEL

École Polytechnique, Laboratoire de mécanique des solides

Propriétés optiques des matériaux

R. VAN GEEN

Université Libre de Bruxelles

Quelques grands thèmes de recherche sur les matériaux magnétiques

C. GUILLAUD

Laboratoire de magnétisme et de physique des solides, C.N.R.S., Bellevue

Nouveaux polymères

Les polymères thermostables organominéraux

G. CHAMPETIER

Directeur de l'E.S.P.C.I.

Les polymères allégés rigides substitués du bois

J. DESPAS

Centre de recherches Rhône-Progil

Papiers synthétiques non tissés

G. GUIROY

Centre technique des papiers, Grenoble

Les membranes synthétiques et leurs applications

J. NEEL

Laboratoire de chimie-physique macromoléculaire, Nancy E.N.S.I.C.-I.N.P.N.

Matériaux nouveaux pour les pneumatiques

R. HUBLIN

Directeur des recherches, Institut Français du Caoutchouc

Métallurgie

De quelques matériaux nouveaux en métallurgie

P. LACOMBE

Laboratoire de métallurgie, Université de Paris-Sud, Orsay

La transformation ordre W désordre dans les alliages magnétiques

F. JOSSO

Centre de recherches Creusot-Loire, Imphy

Alliages d'aluminium à haute résistance

R. DEVELAY

Centre de recherches de Voreppe, Péchiney-Ugine-Kuhlmann

La recherche de performances accrues dans le domaine des superalliages base nickel

J. L. STRUDEL

École des Mines de Paris

Matériaux composites

L'anisotropie en élasticité et en viscoélasticité

B. PERSOZ

O.N.E.R.A.

Sur quelques études mécaniques des composites

T. VINH

Institut Supérieur des Matériaux, Saint-Cuen

L'avenir aérospatial des matériaux composites

M. COLLARD

Société Bertin et Cie, Plaisir

Composites à whiskers obtenus par croissance in situ

H. BIBRING

O.N.E.R.A.

Matériaux amorphes

Les cristaux liquides : propriétés et applications

M. HARENG

Laboratoire central de recherches Thomson-C.S.F., Corbeville

Le nitrure de silicium : céramique d'avenir ?

A. MOCELLIN

Centre des matériaux, École des Mines de Paris

Les vitrocéramiques

S. DE LAJARTE

Compagnie de Saint-Gobain

Domaine électrique

Les matériaux pour aimants permanents

P. BRISSONNEAU

Laboratoire des essais électriques I.N.P., Grenoble

Matériaux supraconducteurs pour les machines électriques

G. FOURNET et A. MAILFERT

E.S.P.C.I., L.G.E.P., L.C.I.E.

L'utilisation de cristaux ferroélectriques et de céramiques dans les transducteurs

W. P. MASON

Columbia University, New York, U.S.A.

Les matériaux pour l'optoélectronique

M. RODOT

Laboratoire de physique des solides, C.N.R.S., Bellevue

Les mémoires à bulles, leur théorie et leur application pratique

Dr A. RENARD

UNIVAC, Blue Bell, PA, U.S.A.

Politique scientifique

La nécessité d'une politique des matériaux

Dr G. DRILHON

O.C.D.E.

La stratégie italienne des matériaux

U. COLOMBO

Montedison Italie

Pour recevoir ce volume à parution, veuillez faire parvenir, par chèque bancaire ou postal (C.C.P. Paris 12 385-24), à l'ordre de l'Union des Élèves de l'E.S.P.C.I., le montant de 50 F, avec mention exacte de vos nom et adresse.

Sommaire

3 Éditorial

L'Actualité Chimique. Pourquoi ?
par le Président André Michel

5 Point de vue

Sur le langage de la chimie
par Etiemble

8 Faisons le point

La catalyse hétérogène
par Raymond Maurel et Maxime Graulier

23 La chimie et la vie

Origine et développement de l'activité optique sur la terre
par Jean-Pierre Vigneron

33 Enseignement

La rénovation de l'enseignement de la chimie. Vrais et faux problèmes
par Maurice Gomel

35 Les livres

Analyses des livres reçus
Ces livres viennent de paraître
Ces livres paraîtront prochainement

48 Courrier des lecteurs

49 Communiqués et informations

54 Informations S.C.F.

Réunions
Communiqués
Nouveaux Membres
Demandes et offres diverses
Sommaires des fascicules du mois de mars 1973
du Bulletin de la S.C.F.

Administration - Rédaction Publicité

250, rue Saint-Jacques
75005 Paris
Téléphone : 033.20.78
325.20.78

Lucien Ducret
Rédacteur en Chef

Comité de patronage

Jacques Bénard
Président de l'U.I.C.P.A.
Georges Champetier
Membre de l'Institut
Gaston Charlot
Membre de l'Institut
Georges Chaudron
Membre de l'Institut
Raymond Cornubert
Correspondant de l'Institut
Jacques Duclaux
Membre de l'Institut
Maurice-Marie Janot
Membre de l'Institut
Paul Laffitte
Membre de l'Institut
André Michel
Président de la S.C.F.
Henri Normant
Membre de l'Institut
Raymond Paul
Correspondant de l'Institut
Charles Prévost
Ancien Président de la S.C.F.
Jacques Tréfoüel
Membre de l'Institut
Léon Velluz
Membre de l'Institut

Abonnements

L'Actualité Chimique
remplace le bulletin bi-mensuel de la
Société Chimique de France.
Les Membres de la Société versent
une cotisation annuelle de 25 F
qui leur donne droit à un abonnement
préférentiel de 50 F à cette revue.

Abonnement annuel
(pour 10 numéros)
France, Europe, Afrique du Nord : 75 F
Autres pays (envoi par avion) : 125 F

Prix du numéro : 8 F

Toute demande de changement d'adresse
doit être accompagnée du numéro de
code de l'abonné et d'une somme
de 5 F (chèque ou timbres).

C.C.P. Paris : 280.28

L'Actualité Chimique, pourquoi ?

par André Michel

Président de la S.C.F.

Le Bulletin bimensuel de la Société Chimique de France avait pour mission de tenir informés les membres de la Société des programmes et dates des réunions des différentes Sections, des colloques, séminaires, congrès organisés en France et à l'étranger, des titres et de la teneur des derniers livres parus. Le bimensuel a joué le rôle qui lui était assigné.

Pour quelles raisons le Conseil d'Administration de notre Société a-t-il pris la décision de remplacer ce bulletin par une revue de formule différente? Autant poser la question « Pourquoi faut-il évoluer? » Si l'évolution des êtres vivants est l'une des manifestations les plus directes de la vie, celle des Sociétés savantes doit prouver leur vitalité, leur désir de s'adapter aux progrès constants de notre temps et mieux encore, leur volonté de promouvoir la diffusion, dans tous les milieux intéressés, des progrès de la discipline qui les occupe. La Société Chimique de France n'a-t-elle pas pour vocation d'avoir la primauté dans le domaine de la chimie ?

Or le développement de la chimie dans le monde moderne est considérable. Il se concrétise non seulement par les progrès réalisés dans les laboratoires de recherches mais également parce que des industries chaque jour plus nombreuses et plus importantes, en fait toutes les industries, se trouvent confrontées avec des problèmes de chimie. Parallèlement la pollution, l'environnement, l'écologie sont en relation directe avec l'évolution de notre discipline.

Il apparaît de plus en plus souhaitable qu'une diffusion rapide des nouvelles connaissances acquises soit assurée, permettant ainsi la formation continue des enseignants, des cadres de la recherche ou de l'industrie.

Pour cela, il est donc nécessaire de mettre à la disposition des non spécialistes, des mises au point de haut niveau scientifique. Ces considérations ont présidé à la genèse de « L'Actualité Chimique » puisque tel est le titre de la publication mensuelle qui remplace dès aujourd'hui le bulletin bimensuel.

Ainsi, dans chaque numéro, vous trouverez essentiellement à côté des rubriques qui existaient déjà dans le bulletin bimensuel, des mises au point écrites par des spécialistes pour les non spécialistes et le plus souvent, des articles rédigés par des non scientifiques traitant aussi bien du langage que des problèmes économiques ou

philosophiques. Dans quelques mois, des « pages d'histoires » retraceront la vie et l'œuvre scientifique des chimistes les plus éminents.

Pour compléter cette évolution profonde du contenu du bulletin bimensuel et pour lutter contre son austérité, nous vous proposons une publication d'une présentation plus agréable, d'une lecture plus facile et dans un format plus moderne. En fait « l'Actualité Chimique » évoluera suivant les souhaits de ses lecteurs. N'hésitez donc

pas à nous envoyer vos critiques, remarques, suggestions et propositions de mises au point afin que cette publication donne satisfaction à tous ceux qui ont professionnellement besoin de se former et de s'informer.

Avec les personnalités qui ont bien voulu accorder leur patronage à cette nouvelle revue, je souhaite quant à moi une longue et heureuse vie à ce nouveau-né qu'est « l'Actualité Chimique ».

Sur le langage de la chimie

par Etienne

(Professeur de littérature générale et comparée à l'Université de la Sorbonne nouvelle)

« Les arts purement chimiques diffèrent des arts mécaniques, dit Lavoisier, en ce qu'ils n'emploient ni force vive, ni instruments mécaniques. Ainsi, lorsqu'on brûle du soufre pour le convertir en acide sulfurique ou huile de vitriol, la combustion est un agent, mais non pas un instrument, l'ouvrier ne fait aucune dépense de force. De même, lorsqu'on veut fabriquer du bleu de Prusse, on calcine du sang de bœuf avec de la potasse, et on se sert de cette combinaison pour précipiter le fer du sulfate. » (*Réflexions sur l'instruction publique*). Ils en diffèrent aussi par leur langage, et surtout par leur vocabulaire, lequel se signale par des traits singuliers — au sens propre de l'adjectif. Encore ne le dirait-on pas, à lire cette citation ! On y observe en effet un flottement du vocabulaire, qui hésite entre *acide sulfurique*, et *huile de vitriol*. Pour Littré, *vitriol* est le « nom vulgaire de divers sels métalliques, qui ont aujourd'hui le nom chimique de sulfates. » Aux noms vulgaires, ou triviaux, les chimistes opposent des noms chimiques, ou « systématiques ». Sous *huile de vitriol*, Littré donne donc : « acide sulfurique concentré. On dit aussi vitriol pour huile de vitriol. » *On* : le peuple ; moi ; la vitrioleuse. Car le peuple a besoin de mots simples, brefs, faciles à prononcer selon la phonétique dont en naissant il hérita. Le chimiste, lui, a des besoins tout autres, que Lavoisier formulait excellemment au *Discours préliminaire* de son *Traité élémentaire de chimie* : « On ne peut perfectionner le langage sans perfectionner la science, ni la science sans le langage » ; de sorte que « la nomenclature de la science » chimique exige des « expressions exactes », faute de quoi on ne transmettra que des « impressions » et encore, celles-ci, « fausses ». N'empêche que la prose de Lavoisier satisfait l'écrivain français que je m'efforce depuis cinquante ans d'élaborer en moi. Chez lui, le langage scientifique concilie la précision du vocabulaire et celle de la syntaxe. Il n'a jamais pensé que le savant s'affirme comme tel au détriment de la grammaire, ou de la rhétorique. C'est pourquoi j'ai tenu à le relire avant de me hasarder à réfléchir sur l'état présent de ce que nos gens à la mode appelleraient le « discours » chimique.

*

* *

Il y a beau temps que ce langage me fascine : que de joies perverses il fournissait au gosse que je fus, né en milieu inculte. Sur les prospectus des remèdes que je dérobaux à ma

mère ou que me communiquait un complice, le fils du pharmacien, les noms chimiques m'enchantèrent par ce que j'éprouvais comme une charge de magie. Ah ! l'*acétylparaphénétidine* ! Ce qu'il m'en a dit, des choses, toutes parfaitement fausses, toutes parfaitement exaltantes. Des années plus tard, lorsqu'en philosophie je m'initiai enfin à la chimie, je connus que ce vocabulaire, qui m'avait servi de poésie, était à la fois un des plus hideux, mais — selon (faut-il croire) la loi des compensations ou la dialectique du monde — le plus rigoureux de ma langue. Imprégnables au profane, inassimilables à cause de leur longueur et de leur composition hérissée d'héritages barbares ; mais au chimiste clairs, ça oui ; transparents, même. Ce qui n'est guère le cas des mots dont abusent, mésusent les critiques littéraires : *créativité*, *symbole* et autres fariboles, que tout esprit sérieux s'interdit d'employer (il y en a donc très peu).

Non pas que le vocabulaire de la chimie ait acquis son point de perfection. La notion de *chimie*, elle-même, semble controversée : à l'Organisation de Coopération et de Développement économique, les industries chimiques ne se définissent pas tout à fait comme à l'Institut national de la Statistique et des Études économiques : celui-ci exclut des industries chimiques la savonnerie, qu'admettait volontiers celle-là. Comme quoi survit encore quelque chose de l'incertitude qu'on découvre à l'origine (étymologique s'entend) de la chimie. L'*art des sucs*, ou *celui du pays de Kém* (en égyptien) ; de Cham, autrement dit, puisque *kém* = noir. Je me suis d'autre part laissé dire que certains chimistes refusent d'employer *acétal* pour désigner ceux des composés organiques qui dérivent d'une cétone et que, dans ce cas, ils exigent le mot : *cétal*. Si l'on admet qu'en français le *a-* initial a souvent valeur soustractive, on reconnaîtra que le couple *cétal/acétal* et ses emplois douteux prouvent qu'on peut encore affiner le vocabulaire *chimique*, ou *chymique*. Autre exemple de flottement : pourquoi dit-on *chlorure de sodium* (avec un génitif) mais *sulfate diméthylrique* (avec un adjectif) et par dessus le marché *méthyl-éthyl-cétone*, à l'anglaise, en accolant cette fois le nom de la fonction à celui du radical ? Pour répondre à ses exigences extrêmes, le vocabulaire français de la chimie devrait s'en tenir à l'un de ces trois systèmes, au lieu d'hésiter entre eux. Il devrait en tout cas s'interdire la nomenclature à l'anglaise.

N'est-il pas déjà surchargé d'emprunts au grec : *glukus*, *khloros*, *hudro-*, *strukhnos*, ou à la mythologie suédoise : *nickel* (*niquel* s'imposerait, selon l'esthétique de la langue française) ?

Par un retournement qui n'est pas le seul auquel j'ai dû soumettre mon esprit depuis un demi-siècle, ce n'est plus le charme du *diamidotétraaminocobalt* ou des *méthylthioquelquechose* qui me séduit maintenant, c'est, dans les « mots systématiques » de la chimie, la coïncidence parfaite du *signe* et de la *définition*. Comment en un plomb vil l'or pur s'est-il changé ? Car enfin, le propre jusqu'ici du langage, c'est la distance qui de la coupe sépare les lèvres : le signe de la définition. Voyez en physique l'*atome*. Étymologiquement, le terme signifie *insécable* ; or voici que l'atome explose en toutes sortes d'éléments très bien définis, très exactement isolés. Les physiciens continuent pourtant à employer un signe qui, pour peu qu'on le comprenne, définit le contraire de l'objet qu'il dénote ! Il y a donc des sciences où le signe, non seulement demeure étranger à sa définition, mais, à la limite, la contredit dans les termes. La physique du noyau et des particules n'en fonctionne pas moins. C'est que, dans la plupart des langues, le signe essentiel du signe, c'est son arbitraire.

Les chimistes sont les seuls à ma connaissance qui aient eu

le souci de se construire un vocabulaire complet où chaque signe soit la définition du corps dont il s'agit. Ils se méfient donc des mots *vils* : or ou plomb, sel ou chaux, et ne commencent à être heureux qu'à partir des termes qu'ils appellent parfois semi-triviaux : méthane, éthane, propane, butane (honorablement intégrés, ceux-ci, dans la phonétique et la graphie du français ; aisément adoptés par les profanes : *propane*, *profane* font bon ménage en vérité... phonétique et graphie le confirment). Mais leur bonheur n'atteint son comble que lorsqu'ils se confient aux mots systématiques. Quand le chimiste écrit *tétrasilane* il précise du même coup que le corps en cause comporte quatre atomes de silicium, et que la structure n'inclut qu'un élément étranger à l'hydrogène. *Tétra* dit en grec la première chose (*quadri* eût aussi bien fait l'affaire ; hélas les chimistes ont la faiblesse de vouloir jargonner grec ; c'est fait c'est fait ; on ne reviendra pas là-dessus) ; *sil*, la seconde ; *-ane*, la troisième.

Du fait de ses emprunts à des racines barbares, et parce qu'il entend définir en désignant, le vocabulaire de la chimie, entièrement construit dans les laboratoires, sans jamais passer de la bouche à l'oreille, sans tenir compte aucun du substrat langagier où il s'insère, aura donc toujours un aspect pour le naïf rébarbatif. Langage logique et visuel, il se moque comme de Colin-tampon des lois de la phonation : *méthyléthylcarbinol*, *dihydropyrane*, *diméthylphénylpyrazolone*, *bromo-1 chloro-4 hydroxy-5 pentanone-2* sont en français autant de monstres ; et le sont à jamais en quelque langue que ce soit. Mais ce sont là d'excellentes définitions qui permettent d'écrire la formule chimique du corps considéré. De *dichlorure de styrène*, je passe infailliblement à : $C_6H_5 - CHCl - CH_2Cl$; et vice versa.

Il suffirait d'écrire *diclorure de styrène* — à l'espagnole, si j'ose dire — pour améliorer un peu, et même sensiblement, le vocabulaire de la chimie. Au rebours de notre *chlorure de sodium*, nom systématique du trivial *sel*, *cloruro de sodio* s'intègre bien à l'espagnol, sans le moins du monde perdre de sa vertu chimique. Je regretterai toujours que notre pédanterie nous ait condamnés à ces *y*, à ces *th*, à ces *thyl-* étymologiques et même, comme on le cacographie souvent, *éthymologiques* (parce que sans doute on les prend à cœur, à *thumos*, ces mots-là !). Je regretterai, mais je dois me soumettre.

Rien à dire, en revanche, contre maint et maint néologisme de la chimie : *alcané* s'accorde avec *arcane* ; *bisubstitué*, *se trimériser*, soit, ce sont mots intelligibles et correctement constitués (mais jamais gosier français n'eût fabriqué de la *miscibilité*). Je veux bien que le *carbocation* soit *mésomère* encore que, pour ce dernier terme, j'eusse préféré des éléments latins, plus proches de notre héritage langagier. *Allélotrope* dira quelque chose à qui connaît ses racines grecques, mais restera lettre morte, et lettres mortes, aux paysans de mon village — dont plusieurs fort intelligents. Du moins ai-je observé que les chimistes n'abusent pas du franglais : au *cracking*, ils savent préférer *craquage*.

Peut-on souhaiter que, pour tous ceux des éléments de leur vocabulaire qui ne constituent point la nomenclature, ils renoncent à imiter les pédants de formation littéraire, ceux à qui, paradoxalement, nous devons un jargon de rhétorique française, de rhétorique tout court, qui semble un démenti à tout l'enseignement de cette discipline : ce ne sont en effet que *synecdoques* et *catachrèses*, que *paronomases* et *homoiotéleutes*. Que pour toute cette part de leur vocabulaire qui constitue la liaison des phrases — pour leurs verbes, adjectifs, adverbes — les chimistes recourent aux mots de souche, et plutôt qu'au grec au latin : nous épargnant ainsi, à nous qui souffrons déjà

d'*homoiotéleutes*, le surcroît de douleur que nous cause la *stœchiométrie*.

Que surtout les chimistes ne se croient pas plus coupables que M. de Chateaubriand ! Selon mes principes, j'alternais ces jours-ci les textes de chimie et ceux de littérature, afin de mieux évaluer l'écart des tons. Or, dans une seule page des *Mémoires d'Outre-tombe* (livre 1^{er}, ch. VII), je bute à quelques lignes d'intervalle sur les deux séquences que voici : « Quand on était assis sur le diazome de ce perron... » ; « où l'on voyait sa statue mortuaire couchée sur le dos en armure de chevalier ». Vainement cherchez-vous au Littré ce *diazome* ; il manque aussi au Hatzfeld et Darmesteter. *Diazométhane* figure au grand Larousse Encyclopédique, mais non point *diazome*. *Diazoma*, oui, pour désigner la barrière qui, dans un théâtre grec, séparait de la scène l'orchestre. Formé comme un mot de chimie, *diazome* est aussi fâcheux, esthétiquement, que *dibenzylbenzène*, et tant s'en faut qu'il en ait la précision : de toute évidence le *diazome* de Combourg ne séparait pas l'orchestre de la scène ! Quant à cette « statue mortuaire couchée sur le dos en armure de chevalier », il s'agit tout bonnement de la définition du mot qu'ici j'attendais : « son gisant ». Mais le Dictionnaire de l'Académie, édition de 1835, ne tolère *gisant* qu'en fonction d'adjectif ; encore en réduit-il l'emploi. Ni Littré, ni Hatzfeld et Darmesteter ne donnent « gisant » au sens que définit exactement Chateaubriand. De sorte que celui-ci ne pouvait employer qu'une périphrase. Nous autres, plus chanceux, pouvons d'un seul mot, qui définit l'objet en cause, substituer à cette longue définition deux syllabes explicites. Si la chimie avait su, avait pu procéder de la sorte, son vocabulaire assurément n'eût pas émerveillé mon enfance, mais il

comblerait mon âge d'homme. Il est vrai que les puristes et même le Grand Larousse, qui ne l'est guère, puriste, reprocheraient à M. de Chateaubriand cette « statue mortuaire couchée » ; étymologiquement, *statue* dérive de *stare*, et ne peut s'employer correctement que pour la représentation d'un homme, d'une femme ou d'un enfant debout. Comme quoi, les mots systématiques de la chimie composent parfois de meilleures définitions, y compris du point de vue grammatical, que celle en ce cas de l'un des prosateurs les plus savants, les plus retors, de notre langue.

Reste à dire deux mots de la syntaxe. Rien de ce que j'ai lu, en fait de textes écrits par des chimistes, ne me paraît à cet égard reprochable (avouerai-je que je lis peu de chimie ? J'ai tort, mais la vie m'est courte maintenant). Il paraît toutefois qu'ils s'exprimeront bientôt dans telle ou telle langue artificielle imposée par l'ordinateur. Si oui, je n'aurai plus rien à en dire. Mon affaire est le parler humain. Pour autant que les chimistes auront encore besoin de s'adresser aux profanes, il leur faudra recourir encore à notre vernaculaire. Qu'ils ne ménagent pas leurs efforts pour rester dignes de ce père fondateur chez nous de leur discipline, ce Lavoisier dont les discours et les écrits sont toujours simples et clairs. Or, contrairement à ce qui de nos jours se publie à fracas, la clarté, la simplicité — vertus suprêmes de toute prose, de toute poésie — conviennent à l'exposé d'une vérité scientifique. Que dis-je ? sont requises par cette vérité. Puisque, fatalement, et pour la durée de la chimie faut-il croire, le vocabulaire de cette discipline paiera son originalité (le *signe-définition*) de mots artificiels formant un corps rébarbatif fortement constitué, que la syntaxe des chimistes continue à manifester qu'ils n'ont pas à son propos moindre souci de précision qu'au sujet des mots systématiques.

Faisons le point

La catalyse hétérogène *

par **Raymond Maurel**
(Professeur à l'Université de Poitiers)

et **Maxime Graulier**
(Chef de laboratoire au Centre de recherches Rhône-Progil d'Antony)

I. Introduction

Qu'est-ce que la catalyse ?

Une distraction pour érudit épris de culture scientifique, qui faisait dire à Oswald que quiconque voulait paraître sérieux ne devait surtout pas s'occuper de la catalyse ?

Une science « naturelle » avec tout ce que cela a de péjoratif dans le langage d'un logicien ?

NON. Nous croyons plutôt qu'il s'agit d'une science exacte, mais en voie de développement, comparée à des disciplines comme l'électrochimie ou la thermodynamique.

Il est demandé à un catalyseur d'augmenter la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible mais dans la plupart des cas, plusieurs réactions peuvent simultanément avoir lieu. Il convient donc que le catalyseur augmente préférentiellement une des réactions. Cette notion de sélectivité longtemps oubliée des théoriciens est un des objets fondamentaux de la catalyse hétérogène.

Quels seront donc les critères du choix d'un catalyseur pour une réaction donnée ?

La prédiction des propriétés catalytiques d'un métal ou d'un oxyde est chose malaisée. La variété des corrélations trouvées entre activité ou sélectivité et les propriétés physiques (structurales, atomistiques ou globales) des solides, la remise en cause perpétuelle des « grandes théories » montrent bien que ce domaine important est en pleine évolution, mais aussi que le terme de cette évolution reste éloigné et que l'empirisme risque d'être encore longtemps la règle de la recherche industrielle.

Nous devons cependant rester attentifs à la recherche de théories fondamentales explicitant — même partiellement — l'acte catalytique. Il faut avant tout considérer que la catalyse est un phénomène complexe et qu'il est nécessaire en conséquence d'accumuler des expériences variées et nombreuses, non seulement pour la mise au point d'un catalyseur donné, mais surtout pour rechercher les corrélations entre propriétés, corrélations qui engendreront une connaissance suffisante des lois pour conduire à la prévision.

* Premier article, d'une série de trois, sur la catalyse. Nous remercions M. Roland Gauguin, Directeur-adjoint des Recherches de la Société Rhône-Progil, Animateur du Groupe de la catalyse de la S.C.F. d'avoir accepté de coordonner la rédaction de ces publications.

Nous allons donc successivement examiner quelle est l'évolution récente des données fondamentales en ce qui concerne la catalyse sur :
oxydes isolants à caractère acide
métaux
semi-conducteurs.

II. L'Acte catalytique. Définitions. Généralités

Les quatre étapes successives suivantes doivent être considérées :

Adsorption d'un ou plusieurs réactifs à la surface du solide.

Activation des réactifs par formation de « complexes » de surface » incluant les ions carbonium, les complexes π allyliques...

Réaction à l'état adsorbé.

Désorption des produits de la réaction.

Si la désorption très rapide — et il le faut dans la plupart des cas pour que le produit recherché n'évolue plus — peut être négligée, les autres phénomènes limitatifs sont en eux-mêmes la catalyse. La chimisorption et l'activation sont à la base du processus et ne peuvent être négligées dans aucune des théories. Nombre de monographies (1 à 8) décrivent en détail l'adsorption. Nous retiendrons seulement ici quelques données à titre de rappel.

La distinction entre l'adsorption physique et la chimisorption est claire. Dans le premier cas, seules les forces d'interaction moléculaire interviennent. La chimisorption implique un réarrangement des électrons à l'interface gaz-solide avec en conséquence formation de liaisons chimiques. C'est l'énergie mise en jeu qui différencie ces deux types d'adsorption (figures 1 et 2).

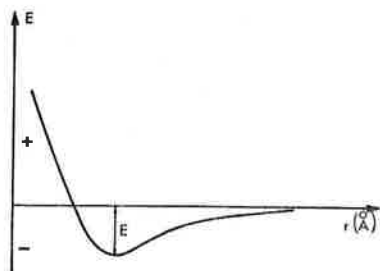


Figure 1. Adsorption physique.

E = énergie d'adsorption.
r = distance à la surface.

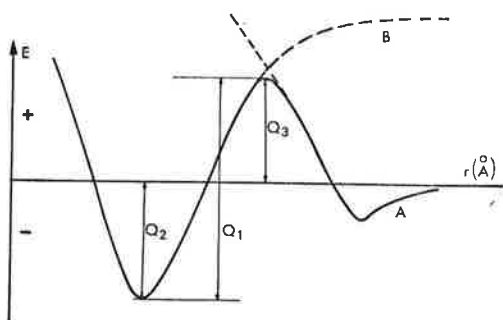


Figure 2. Système Cu — H₂ : chimisorption ; diagramme de Lennard-Jones.

Courbe A : adsorption physique.
Courbe B : chimisorption.
Q₁ : énergie d'activation de la désorption de H₂ moléculaire.
Q₂ : chaleur d'adsorption de H₂ sur Cu.
Q₃ : énergie d'activation de l'adsorption.

Les méthodes de mesure de l'adsorption physique et de la chimisorption (statiques ou dynamiques) sont maintenant nombreuses. Connaître les surfaces des solides (adsorption physique) et les interactions énergétiques entre solides et gaz (chimisorption) est à la base de toute action, ne serait-ce que pour exprimer les activités intrinsèques

(les ramener au m²/g ce qui est important puisque les surfaces spécifiques peuvent selon les cas aller de 1 à 500 m²/g), et ébaucher des corrélations entre propriétés catalytiques et propriétés de surface.

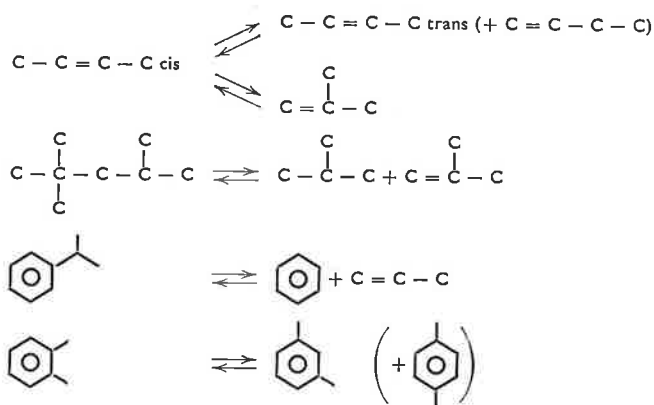
Ces rappels effectués, nous n'entrerons pas dans le détail de ces expérimentations, pas plus que nous n'approfondirons les notions de porosité, dispersion des monocristaux..., toutes choses avant tout utiles à connaître pour la préparation, la caractérisation et l'emploi industriel des catalyseurs. Nous y reviendrons à l'occasion d'articles plus spécialement orientés vers l'application.

Nous considérons donc ici le solide défini par sa structure au sens large (incluant propriétés électroniques, magnétiques, atomistiques...) et ses propriétés catalytiques définies surtout par la sélectivité et par l'activité.

Selon les cas, celle-ci peut être ramenée à l'unité de masse du catalyseur (activité spécifique) ou à l'unité d'aire (activité intrinsèque). Il est particulièrement recommandé de la ramener à l'aire active, si l'on a pu identifier la partie de la surface qui est responsable de l'activité et mesurer séparément son aire. Cela n'est pas souvent possible pour les oxydes mixtes, mais cela se fait couramment pour les métaux sur support : l'aire métallique qui ne représente qu'une fraction de l'aire totale, de l'ordre du pour cent, est mesurée par chimisorption de H₂ ou de CO.

III. Les catalyseurs acides solides

La déshydratation des alcools au contact de l'alumine ou du sulfate acide de potassium est connue de tous les Étudiants de chimie. Elle n'est que l'un des nombreux exemples de réaction catalysée par des solides dont la surface présente des propriétés acides. L'hydratation des oléfines, la réaction d'addition inverse de la précédente, est réalisée industriellement pour la synthèse de l'alcool éthylique à partir de l'éthylène. Mais les réactions les plus couramment étudiées sur ce type de catalyseur sont celles des hydrocarbures saturés, éthyléniques et aromatiques, à cause de leur importance dans les procédés du raffinage : reformage, craquage catalytique, hydrocraquage, etc. Ce sont par exemple : les isomérisations *cis trans*, de position et de squelette, le craquage, l'alkylation, la désalkylation et l'isomérisation des aromatiques



Toutes ces réactions sont réversibles et peuvent se faire dans un sens ou dans l'autre selon les conditions expérimentales. Les catalyseurs utilisés sont assez variés : l'alumine reste le catalyseur acide le plus important. D'abord parce qu'il n'existe pas *une* alumine mais de très nombreuses aluminés différant profondément les unes des autres par leur structure, leur texture et leurs propriétés superficielles, parce que l'alumine sert de base aux gels mixtes de silice et d'alumine, aux aluminés chlorées ou fluorées, qui sont particulièrement actives et enfin parce que l'alumine ou ses dérivés servent souvent de support pour des catalyseurs métalliques ou semi-conducteurs où l'acidité du support peut être une propriété essentielle. On fait

parfois appel, surtout industriellement, à des aluminosilicates naturels (bentonite, attapulgite), mais surtout aux aluminosilicates cristallisés le plus souvent synthétiques, les zéolithes.

On utilise également d'autres oxydes, SiO_2 , TiO_2 , des sulfates métalliques (de Ca, Cu, Zn, Al, etc.), des phosphates (de Fe, Cr, Cu, B, Al, etc.), des acides supportés tel le renommé « silicophosphorique » obtenu en imprégnant du kieselguhr avec de l'acide phosphorique, et même des résines échangeuses d'ions sous forme acide.

La liste des réactions que nous avons citées ne laisse aucun doute quant au mode d'action de ces catalyseurs : comme l'a proposé pour la première fois Thomas en 1949 (14), le mécanisme est certainement hétérolytique, le catalyseur provoquant la formation de carbocations à partir de la molécule de réactif. Ceux-ci évoluent alors selon les lois classiques, par transfert, addition, élimination ou rupture en β .

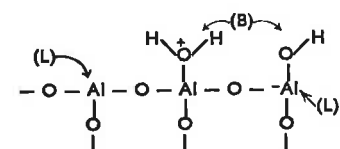
L'acidité de surface

Il faut pour cela que le solide porte en surface des fonctions acides, assez fortes pour provoquer la formation d'un carbocation, et en nombre suffisant pour expliquer l'activité.

On sait qu'il peut exister deux types d'acides, les acides de Bronsted (protoniques) et les acides de Lewis, qui peuvent d'ailleurs se transformer en acides protoniques par hydratation

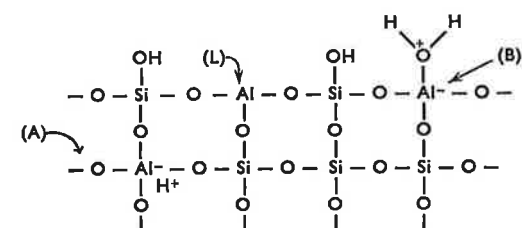


On imagine que les centres acides de Lewis de l'alumine sont les atomes d'aluminium tricoordonnés qui apparaissent en surface, les centres acides de Bronsted résultant de l'hydratation des précédents ou étant dus aux hydroxyles superficiels préexistants.



Par chloration ou fluoration un certain nombre de groupes $-\text{OH}$ ou O sont remplacés par des halogènes dont l'effet électroattracteur augmente la force des divers sites acides (cf AlCl_3 ou BF_3).

Dans les gels mixtes de $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, tout atome Al qui est substitué à un atome Si porte une charge négative et constitue la base conjuguée d'un acide protonique fort (A). S'il se trouve en surface, il peut donner un site de Lewis (L) ou de Bronsted (B) après hydratation.



On mesure le nombre de sites acides accessibles par des réactions de neutralisation adaptées de celles que l'on utilise en phase homogène.

Une méthode très courante depuis les travaux de Tamele (15) est le dosage par une amine en solution non aqueuse (fréquemment la butylamine en solution dans le benzène) en présence d'indicateurs colorés qui sont au départ adsorbés sur le solide sous leur forme basique et dont le changement de couleur marque le point

de neutralisation. Cette méthode est assez longue et donne des résultats imprécis, car l'établissement de l'équilibre de neutralisation de la surface est lent.

On utilise plutôt le mode opératoire préconisé par Benesi (16) : après avoir laissé divers échantillons de solide séjourner au contact de quantités variables d'amine, on ajoute l'indicateur coloré ce qui permet d'encadrer de façon précise le point de neutralisation par approches successives.

On dispose de toute une gamme d'indicateurs colorés dont les pKa s'étalent de -8 à $+7$, ce qui donne le moyen de doser les seuls sites acides de pKa supérieur à une certaine valeur et de tracer la courbe de répartition du nombre de sites du catalyseur en fonction de leur force (9).

Mais cette méthode est en défaut pour les solides colorés dont la couleur masque celle de l'indicateur.

Dans ce cas, on peut suivre le dosage par thermométrie selon la méthode de Trambouze (17, 18) en mesurant, dans un calorimètre, l'élévation de température provoquée par une addition progressive de base. La neutralisation est obtenue lorsque le dégagement de chaleur s'arrête.

La méthode la plus répandue reste la chimisorption d'une base volatile, telle que NH_3 , la quantité adsorbée étant mesurée par gravimétrie (9). Elle ne donne pas directement la répartition des forces de sites, à moins qu'on ne mesure simultanément la vitesse ou l'effet thermique de l'adsorption, mais elle présente l'avantage de pouvoir s'appliquer à haute température, dans les conditions mêmes d'utilisation du catalyseur. Dans la plupart des cas en effet, les propriétés acides superficielles dépendent profondément de la température ou, des traitements thermiques préalables. Par exemple (19) des échantillons d'alumine préparés par hydrolyse de l'isopropylate d'aluminium à des températures variant de 150 à 1000 °C montrent un maximum d'activité après le traitement à 500 °C : $1,5$ m eq/g contre $0,05$ pour 150 °C et $0,4$ pour 1000 °C (figure 3). Qualitativement cela n'est pas étonnant, ces traitements modifiant l'état d'hydratation de la surface et conduisant à une réorganisation d'ensemble du solide qui se manifeste clairement par une diminution de l'aire totale.

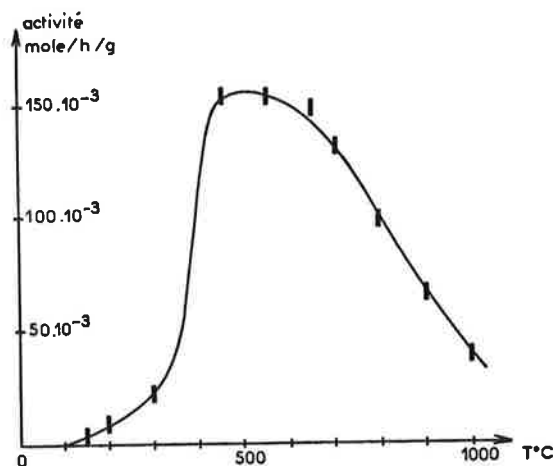


Figure 3. Activité d'une alumine pour l'isomérisation du cyclohexène en méthylcyclopentènes, en fonction de la température du traitement thermique préalable (d'après la réf. 19).

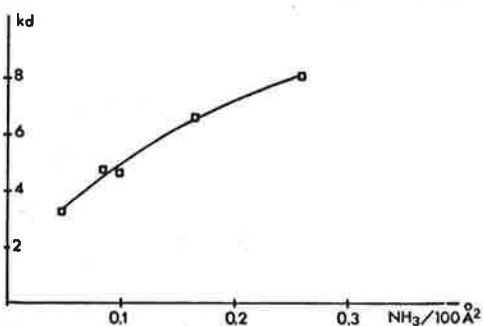
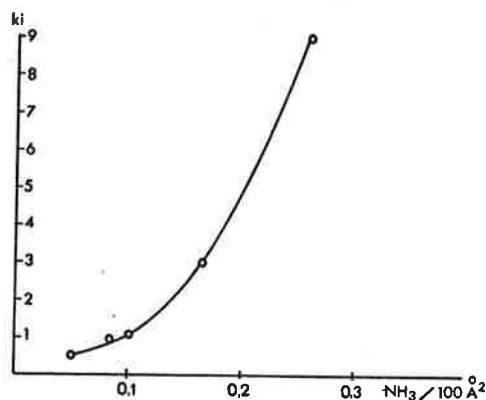
On a cherché à distinguer les sites de Brönsted et les sites de Lewis : les premiers peuvent être échangés par des cations (20), les seconds seraient préférentiellement neutralisés par les bases de Lewis, par exemple le dioxanne (21) ou donneraient des cations radicaux avec le pérylène (22). Cette dernière méthode semble conduire à des résultats en bonne corrélation avec l'activité

catalytique (23). On peut aussi distinguer par leur spectre infrarouge les molécules adsorbées sur les divers types de sites : NH_3 adsorbé sur les sites de Lewis ou NH_4^+ sur les sites de Bronsted (24) et, de même, la pyridine et les ions pyridinium (25). Ces mesures sont difficilement quantitatives mais permettent de montrer par exemple que l'alumine porte essentiellement une activité de Lewis tandis que les silice-alumine possèdent ces deux types de sites.

En conclusion, il faut bien souligner que l'on n'a actuellement qu'une connaissance globale, et statistique, de la surface des catalyseurs acides : elle porte des sites de Bronsted et des sites de Lewis, des sites forts et faibles, accessibles ou cachés au fond des pores, denses ou plutôt isolés, etc. En outre, on admet que la surface porte aussi des centres basiques (par exemple les doublets des oxygènes du réseau) qui, sur un solide, peuvent cohabiter avec les sites acides sans se neutraliser comme cela se produirait en phase fluide, et collaborer avec eux dans les réactions de catalyse (26). Mais il reste beaucoup à faire pour définir avec plus de précision les propriétés des surfaces acides, ou même pour obtenir des catalyseurs mieux définis, dont la répartition des acidités soit plus étroite. Les silice-alumine désaluminés en sont un exemple (27).

Relation entre l'acidité et l'activité

Étant donné l'imprécision inévitable que nous venons de souligner dans la caractérisation de l'acidité superficielle, il est remarquable qu'il y ait souvent une très bonne corrélation entre l'activité des catalyseurs et leur acidité. L'exemple du craquage du cumène sur des catalyseurs silice-alumine, publié par Tamele (15), est bien classique. Des corrélations comparables ont été obtenues pour des alumines de transition Rhône-Progil (28) entre l'adsorption d'ammoniac et l'isomérisation des *n* butènes en isobutènes (figure 4), la déshydratation de l'éthanol (figure 5), la réaction de craquage sélectif des alkyl cyclohexanes (paring reaction : 29) (fig. 6).



Figures 4 et 5. Activités intrinsèques de gels mixtes $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ pour l'isomérisation des butènes (k_i) et la déshydratation de l'éthanol (k_d) en fonction de la quantité d'ammoniac chimisorbé

(d'après 28).

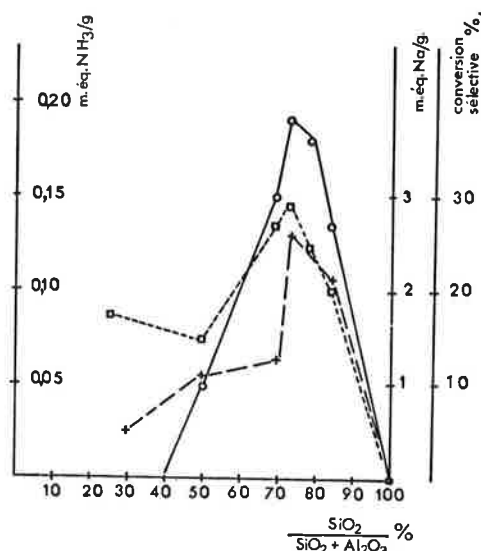


Figure 6. Catalyseurs $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ de teneur en silice croissante

(d'après 28).

□ : adsorption de NH_3 .

O : Na^+ échangeable.

+ : activité (« paring reaction »).

Il y a de plus, une corrélation entre l'activité spécifique et la quantité d'ions Na^+ fixés à l'origine sur le solide et échangeables par des ions NH_4^+ (figure 7). Dans ces exemples, l'activité croît avec l'acidité mais ne lui est pas strictement proportionnelle et on voit même que le sens de la courbure dépend de la réaction considérée. Au contraire, Dzisko (30) a obtenu une rigoureuse proportionnalité entre l'acidité et les vitesses de déshydratation de l'éthanol et de l'isopropanol sur des séries de catalyseurs $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$, la vitesse de craquage du cumène sur $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ et celle de la déshydratation de l'isopropanol sur $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$.

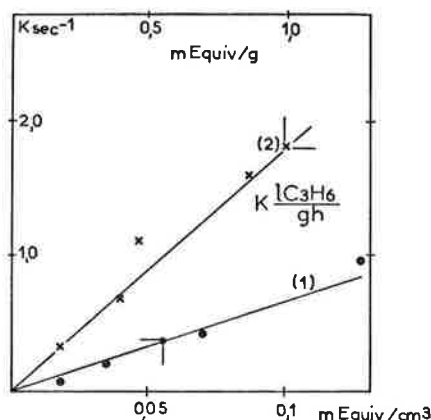


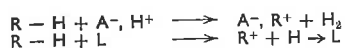
Figure 7. Influence du nombre de centres acides de la surface du catalyseur sur son activité

1) décomposition du cumène sur silice-alumine à 400 °C ;

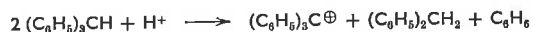
2) décomposition de l'isopropanol sur silice-magnésie à 325 °C.

Pourtant, on est bien obligé d'admettre que le mécanisme d'action des catalyseurs acides solides n'est pas encore complètement élucidé et que de nombreux points restent obscurs. En voici quelques exemples : Quelle que soit la nature des sites acides, les transformations que subit la molécule réagissante s'expliquent au mieux par un mécanisme de carbocations qui se forment le plus simplement à partir de sites de Bronsted comme le soulignent Hall et coll. (31). La réactivité relative des divers hydrocarbures éthyléniques, sur alumine, en fonction de leur structure, s'interprète notamment très bien ainsi (32). Pourtant l'alumine porte surtout des sites de Lewis.

Les catalyseurs acides attaquent les molécules d'hydrocarbure saturé, qui s'isomérisent à leur contact, mais on ne sait toujours pas très bien comment se produit cette première attaque. On suppose qu'il y a départ de proton :



mais on n'en a jamais vraiment apporté la preuve ni examiné les conséquences possibles. Par contre, on a montré que la réaction n'est pas celle-là dans le cas du triphényl méthane, sur silice-alumine (31)



Ce type de réaction est-il généralisable ? Comment le site catalytique règle-t-il la sélectivité des réactions ? Pour prendre un seul exemple, rappelons que les hydrocarbures saturés peuvent s'isomériser ou se craquer sur les acides. La sélectivité en isomérisation, qui donne les produits utiles, dépend de la force des sites et de leur nombre, ou de leur concentration sur la surface (33).

On ne sait pas jusqu'à présent par quel moyen le site catalytique impose au carbocation qui est à son contact de s'isomériser ou de se craquer. Il a été démontré que le nombre de sites réellement actifs est parfois très inférieur au nombre de sites mesurés par adsorption sur des bases : dans une étude de l'isomérisation du butène sur alumine et silice-alumine, Hightower et Hall (34), par échange avec des hydrocarbures deutériés, précisent que 2 % seulement des protons de l'alumine sont actifs et moins de 1 % dans le cas du catalyseur $SiO_2 - Al_2O_3$. Dans ces conditions, on peut se demander quelle importance il faut attacher aux corrélations activité-acidité et même aux mesures d'acidité. Par contre, il serait important de préciser les particularités de ces quelques sites qui assurent à eux seuls tout le travail. Il arrive d'ailleurs que les sites actifs ne soient pas ceux qui préexistent sur le catalyseur et que l'on a pu mesurer au préalable par des méthodes statiques. Hall et coll. (34) ont montré que le catalyseur silice-alumine utilisé pour l'isomérisation des oléfines se recouvre d'un dépôt hydrocarboné en début d'opération et que les sites catalytiques sont « induits » dans ce polymère. La nature de ces sites, leurs propriétés et la façon dont celles-ci dépendent du solide qui leur sert de support demandent, à notre avis, à être précisées.

Conclusion

Ces quelques questions, choisies parmi celles que cherchent à résoudre actuellement les Équipes de recherches qui se sont spécialisées dans l'étude des catalyseurs acides, sont seulement destinées à montrer qu'on ne peut pas se contenter de les caractériser et de décrire leur fonctionnement d'une façon par trop simpliste, même sans se pencher sur des détails imperceptibles. Peut-être l'étude des propriétés catalytiques des zéolithes qui en est encore à ses débuts, tout au moins si l'on considère seulement la recherche « universitaire », apportera-t-elle des informations sur les points obscurs. On connaît bien leur structure cristalline ; elles sont donc mieux définies que les aluminés, aluminés chlorés et silice-alumine, qui ont surtout servi jusque là ; elles sont néanmoins modifiables d'une façon très fine par l'échange progressif des cations. Elles constituent donc un matériau de choix pour une étude systématique.

IV. Catalyse par les métaux

La propriété que présente le platine de provoquer l'oxydation de l'alcool ou l'explosion des mélanges $H_2 + O_2$ est connue depuis le XVII^e siècle et le platine est depuis lors considéré

comme l'exemple le plus typique des catalyseurs solides, mais on connaît actuellement de très nombreux autres exemples de catalyse par les métaux.

On citera pour mémoire :

la synthèse de l'ammoniac sur Fe,

son oxydation en NO sur toiles de Pt,

les réactions d'hydrogénation des composés organiques insaturés (éthyléniques, acétyléniques, aromatiques, cétones, etc.) sur Ni, Pd, Pt,

la déshydrogénation des alcools sur Cu,

la synthèse de l'oxyde d'éthylène sur Ag,

la décomposition de l'hydrazine sur Ir (utilisation de l'hydrazine comme monergol pour la micropropulsion spatiale), etc.

Dans ces applications, les métaux sont rarement utilisés à l'état massif, car leur surface spécifique est alors trop faible. Ils sont généralement déposés, à raison de quelques pour cent en poids, sur un support tel que charbon actif, alumine, kieselguhr, etc., ce qui a pour effet d'augmenter la surface active disponible par unité de masse du métal (fréquemment coûteux), et aussi de stabiliser le catalyseur qui a toujours tendance à perdre son activité par frittage ou par empoisonnement. En contrepartie, le métal caché dans les pores du support est moins accessible aux réactifs et la vitesse peut alors être limitée par la diffusion.

Comme le montrent les exemples ci-dessus, les métaux les plus couramment utilisés et étudiés sont les métaux de transition du groupe VIII et leurs voisins dans la classification périodique. Ils catalysent des réactions d'oxydoréduction : oxydation, hydrogénation, déshydrogénation, etc.

Les questions naïves que l'on peut alors se poser sont du type : pourquoi et comment ? Pourquoi les métaux sont-ils des catalyseurs ? Pourquoi ceux-là et pas d'autres ? Et comment ceux-là agissent-ils ?

Ces questions n'ont toujours pas reçu de réponse complètement satisfaisante, mais les nombreux travaux expérimentaux qu'elles ont suscités ont apporté des éléments de réponse partiels et complémentaires. Selon les circonstances ou les préoccupations personnelles, on peut mettre l'accent sur les propriétés du solide ou des molécules réagissantes, sur le « facteur électronique », le « facteur géométrique » ou les intermédiaires de réaction superficiels.

Le facteur électronique

On a évidemment cherché à rendre compte de l'adsorption et de l'activation des molécules par les métaux en faisant appel aux propriétés particulières de la liaison métallique. Renvoyant pour l'essentiel aux ouvrages spécialisés (2), nous rappellerons seulement que dans la théorie de Pauling (35) la liaison métallique est assurée par une « résonance » s'étendant à tout le cristal et à laquelle chaque atome participe par des orbitales hybrides. On peut alors calculer pour la liaison métallique un certain « pourcentage de caractère *d* » qui est par exemple de 36 pour le cuivre, 40 pour le nickel et 44 pour le platine (36).

On peut aussi représenter la répartition énergétique des électrons dans le métal par un diagramme de bandes, la bande supérieure étant incomplètement remplie de sorte que les électrons ainsi que les trous restants sont mobiles et aisément disponibles, soit pour assurer la conduction dans la masse, soit pour établir des liaisons à la surface avec les molécules adsorbées. Ces liaisons peuvent aussi bien se faire avec des donneurs qu'avec des accepteurs, ou résulter d'un partage équitable des électrons entre le métal et l'adsorbat.

Cette ambivalence permet d'admettre, sinon de comprendre, que les métaux puissent chimisorber, et donc activer, avec

ou sans dissociation, des molécules très diverses au nombre desquelles nous retiendrons spécialement : H_2 , O_2 , et les hydrocarbures saturés (avec dissociation), les hydrocarbures insaturés (avec ou sans dissociation).

On a évidemment cherché à établir des corrélations entre les propriétés électroniques des métaux de transition et leur activité catalytique. Boudart (37) a suggéré d'utiliser le pourcentage de caractère d de la liaison métallique comme paramètre caractéristique, et l'on a en effet établi diverses corrélations entre ce paramètre et l'activité des métaux pour l'hydrogénation de l'éthylène (38) (figure 8), l'hydrogénolyse de l'éthane (39), du néopentane (40), ou du cyclopentane (41-42). Dans ces réactions

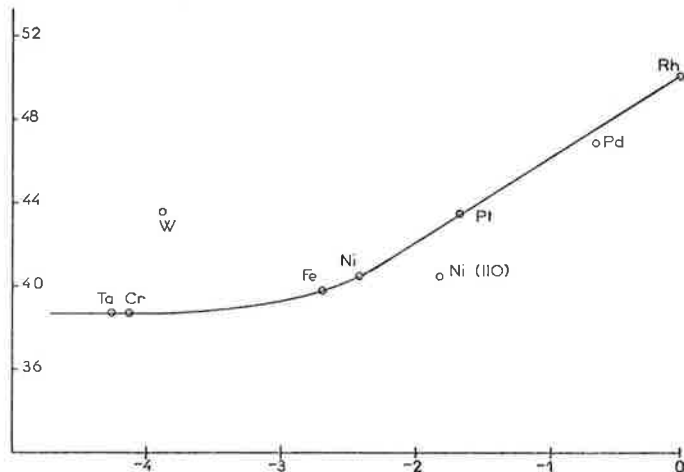


Figure 8. Activité des métaux pour l'hydrogénation de l'éthylène en fonction du pourcentage de caractère d de la liaison métallique

En ordonnée: pourcentage du caractère d
En abscisse: \log_{10} du taux d'hydrogénation
[d'après O. Beeck (38)].

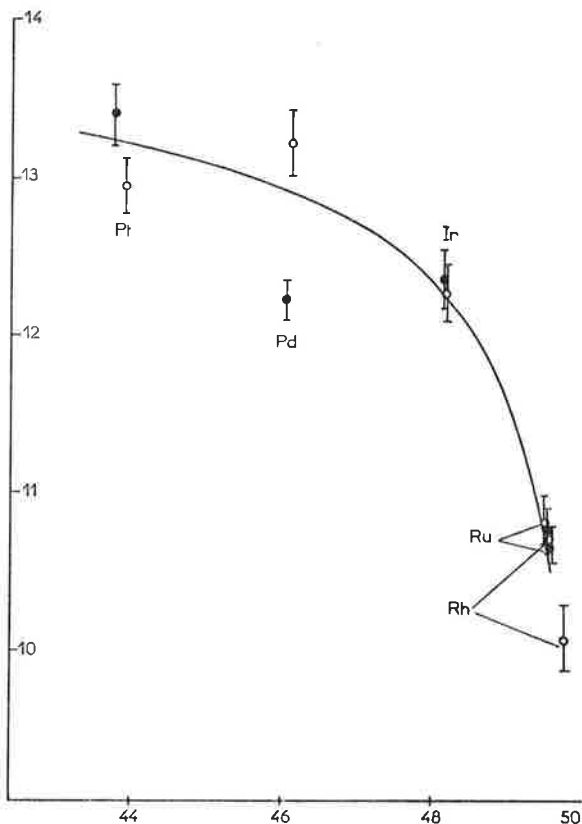


Figure 9. Vitesse d'oxydation de l'éthylène et du propylène sur métaux en fonction du pourcentage de caractère d (en abscisse)

[d'après N. W. Cant et W. K. Hall (43)].

○ Oxydation de l'éthylène à 130 °C.

● Oxydation du propylène à 150 °C.

En ordonnée: le \log du taux d'éthylène ayant réagi ($\text{mole s}^{-1} \text{cm}^{-2}$).

d'hydrogénation ou d'hydrogénolyse, l'activité augmente avec le pour cent de caractère d tandis qu'elle varie en sens inverse pour les réactions d'oxydation (43) (figure 9). On peut donc penser que ce paramètre règle l'énergie de l'adsorption de l'hydrogène et de l'oxygène et, par là, leur « activation », mais il faut se garder de conclusions trop hâtives.

D'abord il est fréquent que les points représentatifs se placent sur deux courbes différentes, l'une pour les métaux de la première série de transition, l'autre pour les autres (39-41), ce qui laisse à penser que le paramètre cristallin (facteur géométrique) a autant d'importance que le pourcentage de caractère d .

Il faut ensuite se souvenir que l'activité d'un catalyseur pour une réaction donnée est définie par deux grandeurs, l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel. En toute rigueur, la comparaison des vitesses à une même température n'a de sens précis que si les énergies d'activation sont les mêmes pour tous les métaux, ce qui est loin d'être le cas général (39, 42, 44).

De telles corrélations, il convient de le souligner ici, ne peuvent être clairement interprétées que si elles portent sur des réactions très simples comme, par exemple, une adsorption sans dissociation. Or les réactions citées sont constituées par une succession, en général inconnue, d'étapes élémentaires d'adsorption, réaction et désorption. L'établissement de telles corrélations reflète donc surtout l'impatience avec laquelle les Chercheurs désirent publier leurs résultats sous une forme qui leur donne apparemment une portée plus générale.

Le facteur géométrique

Une idée simple a longtemps servi de guide pour l'interprétation des propriétés catalytiques des métaux : il doit y avoir un certain accord entre la géométrie des molécules réagissantes et celle de la surface.

Si l'on considère par exemple la molécule de benzène, on admettra facilement que pour pouvoir l'adsorber et donc l'hydrogéner, le métal doit présenter en surface un arrangement hexagonal dont le paramètre soit compris entre certaines limites : en conséquence, seront seuls capables d'hydrogéner les aromatiques les métaux cristallisant dans le système cubique à faces centrées ou hexagonal compact, et dont les rayons atomiques sont compris entre 1,2 et 1,4 Å (45). Cette règle simple permet de prévoir, que les métaux du groupe VIII et eux seuls, peuvent catalyser l'hydrogénation du benzène, à l'exception du fer dont le système cristallin (cubique centré) n'est pas convenable, et c'est bien ce que l'on constate. Le cuivre présente un cas particulier ; il satisfait à la règle ci-dessus mais il ne peut pas hydrogéner le benzène parce que sa bande d est complètement remplie (46).

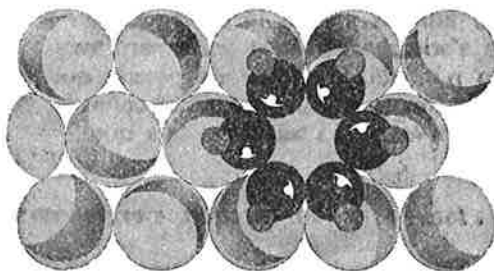


Figure 10. Schéma de l'adsorption du benzène sur une face cristalline à symétrie hexagonale

[d'après (46)].

Cette idée a été généralisée par Balandin dans sa théorie des multiplets dont on trouvera ailleurs (47) un exposé d'ensemble.

Elle sert de fondement aux nombreuses corrélations expérimentales entre l'activité des métaux de transition et la valeur du rayon atomique ou de la longueur de l'arête

de la maille. A titre d'exemple, Beeck (48) (figure 11) a constaté qu'en portant la vitesse d'hydrogénation de l'éthylène en fonction du paramètre cristallin, on obtient une courbe avec un maximum, ce qui est très satisfaisant pour l'esprit : cela correspondrait à un minimum de distorsion de la molécule d'éthylène, lors de son adsorption par ses deux carbones, sur deux atomes voisins du métal.

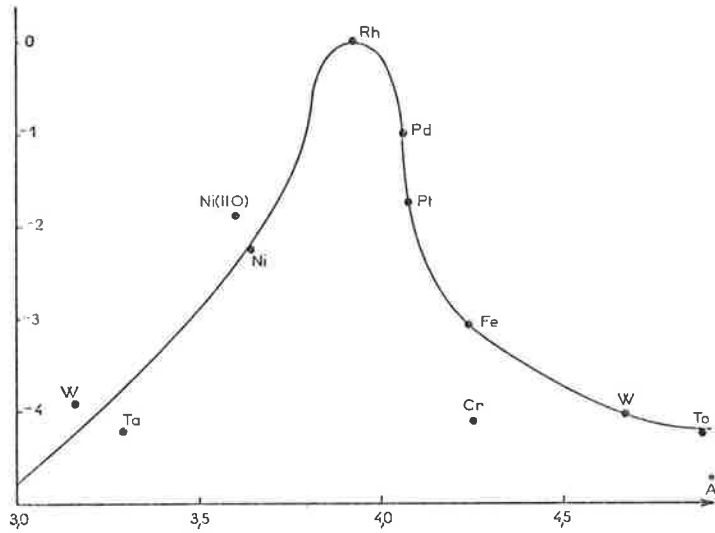


Figure 11. Activité des métaux pour l'hydrogénation de l'éthylène en fonction de la distance entre atomes

[d'après Beeck (48)].

En ordonnée: le log du taux d'hydrogénation.

Les vitesses d'oxydation de l'éthylène (43) ou l'énergie d'activation de l'hydrogénolyse du cyclopentane (42) sont en bonne corrélation avec le rayon atomique du métal, mais leur variation est monotone. Malheureusement, on ne peut pas s'en tenir, et c'est bien dommage, à ces idées simples : on sait maintenant (10) que le fer est capable de catalyser l'hydrogénation du benzène. Il se trouve seulement qu'il s'encrasse très rapidement et c'est pourquoi on a pu le croire inactif. De plus, la condition géométrique ci-dessus pour l'adsorption du benzène implique, bien que personne ne l'ait souligné jusque là, que seules les faces cristallines à symétrie hexagonale sont actives pour l'hydrogénation des aromatiques.

Or on sait avec certitude (53) que, dans cette réaction, l'activité du platine, par exemple, est, dans tous les cas étudiés, proportionnelle à l'aire totale du métal mesurée par chimisorption d'hydrogène. Il faudrait donc admettre, ou bien que l'hydrogène ne s'adsorbe que sur les faces à symétrie hexagonale, ou bien que celles-ci constituent dans tous les cas une fraction constante de l'aire totale. Il est plus raisonnable, quoi qu'il en coûte, d'abandonner la condition géométrique admise jusque là et d'accepter l'idée que le benzène s'adsorbe et réagit également sur toute la surface. Rien n'interdit d'ailleurs de penser que le benzène adsorbé est lié à un seul atome de métal comme dans les complexes des métaux de transition tels que $(C_6H_6)Cr(CO)_3$.

Notion de réaction « facile » et de réaction « exigeante »

Même si cela n'est pas vrai pour l'hydrogénation du benzène, il reste concevable que la surface du métal n'ait pas des propriétés uniformes mais que les réactions se produisent préférentiellement sur certains sites particuliers tels que arêtes, sommets, défauts, etc. Cette idée est fort ancienne, puisqu'elle revient à admettre qu'il existe à la surface des « centres actifs » spécifiques, mais elle a été reprise récemment d'une façon particulièrement claire et convaincante par Boudart (49) qui a proposé de faire une distinction fondamentale entre : les réactions « faciles » ou insensibles à la structure des

catalyseurs pour lesquelles la vitesse est simplement proportionnelle à l'aire métallique totale : pour une telle réaction tout atome superficiel accessible constitue un centre actif dont les propriétés sont indépendantes de sa position et de son environnement ; les réactions « exigeantes », ou sensibles à la structure, dont la vitesse intrinsèque dépend du mode de préparation du catalyseur. De telles réactions doivent se faire préférentiellement, sinon exclusivement, sur certaines parties de la surface.

Boudart a donné une liste des réactions catalysées par le platine que l'on peut classer dans la catégorie des réactions « faciles » (50).

On y trouve par exemple l'oxydation de H_2 et de SO_2 , étudiée par Boudart, l'échange $H_2 - D_2$, l'hydrogénation des oléfines, la déshydrogénation du cyclohexane et des alcools étudiés par Poltorak. On peut y ajouter la déshydrogénation du triméthyl 113 cyclohexane, d'après les travaux de Beaufilet et coll. (51), et l'épimérisation, ou inversion de configuration des carbones tertiaires (44), mais les exemples étudiés avec le plus de détails sont ceux de l'hydrogénation du cyclopropane par Boudart (52) et du benzène par Aben (53). Sur une série de catalyseurs dont le pourcentage de métal accessible variait de 0,0039 % à 73 %, la vitesse intrinsèque (par atome accessible) d'hydrogénation du cyclopropane n'a varié que du simple au double et cette variation elle-même peut être mise sur le compte d'un effet de support. Dans le cas de l'hydrogénation du benzène, l'activité intrinsèque est indépendante de la dispersion et de la nature du support, non seulement pour le platine mais également pour le palladium et le nickel.

Boudart a donné les premiers exemples de réactions « exigeantes » avec l'hydrogénolyse et l'isomérisation du néopentane sur platine (50), en préparant des catalyseurs dont l'activité intrinsèque variait dans le rapport de 1 à 50 pour l'isomérisation et de 1 à 600 pour l'hydrogénolyse. On peut y ajouter l'hydrogénolyse de l'éthane (54, 55), du cyclopentane (56) et donc sans doute de toutes les liaisons C—C sauf celle du cyclopropane, ainsi que l'échange entre le benzène et le deutérium (57). Cette dernière réaction semble présenter des « exigences » très différentes des précédentes (figure 12).

On doit alors se demander quelle est la nature des sites particuliers sur lesquels se fait telle ou telle réaction « exigeante ».

On a fait quelques suggestions intéressantes pour répondre à cette question difficile. Boudart (49) a expliqué qualitativement les particularités des réactions du néopentane en remarquant que celui-ci ne pouvait s'adsorber par 3 atomes de carbone que sur les faces cristallines 111. Il s'isomériserait de préférence sur ces faces, tandis qu'ailleurs, à la suite d'une adsorption par deux atomes de carbone, il donnerait plutôt l'hydrogénolyse. Anderson (58), étudiant les réactions du n hexane sur films de platine ultra-minces, constate une importante déshydrocyclisation et il admet que celle-ci se fait de préférence sur les sommets des cristallites, qui doivent être plus nombreux dans les films minces que dans les films épais. La déshydrocyclisation est la réaction inverse de l'hydrogénolyse et doit donc faire intervenir les mêmes sites. Bien que certains résultats aient été expliqués d'une façon différente (59), il faut considérer très sérieusement cette interprétation. Elle s'accorde en tout cas avec les observations de Gault et coll. (60), d'après lesquelles la sélectivité du platine supporté pour les réactions d'hydrogénolyse du méthyl cyclopentane et d'isomérisation des hexanes dépend de la taille des cristallites du métal. On peut d'ailleurs déduire de ces travaux que l'isomérisation des hydrocarbures sur les

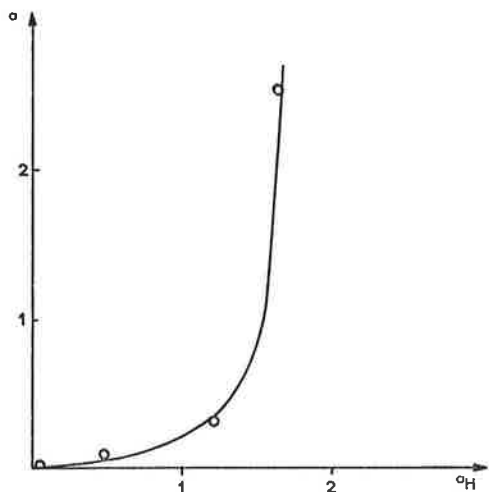
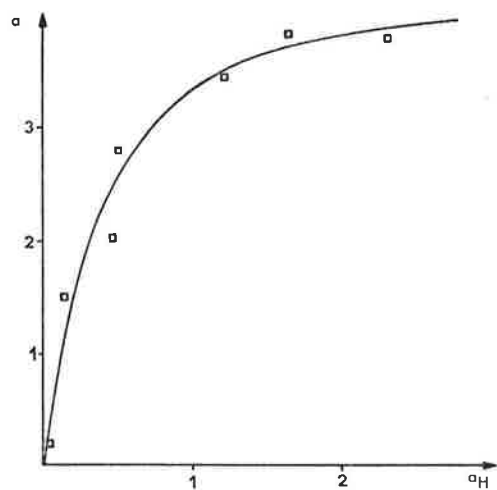


Figure 12. Activité de catalyseurs platine-alumine d'aire métallique variable (57).

En abscisse : activité pour l'hydrogénation du benzène.

En ordonnée de la figure 12a (en haut) : activité pour l'échange $C_6H_6 \rightleftharpoons D_2$.

En ordonnée de la figure 12b (en bas) : activité pour l'hydrogénolyse du cyclopentane.

métaux par le mécanisme de « déplacement de liaison » est également une réaction « exigeante ». L'isomérisation du néopentane étudiée par Boudart en est du reste un cas particulier.

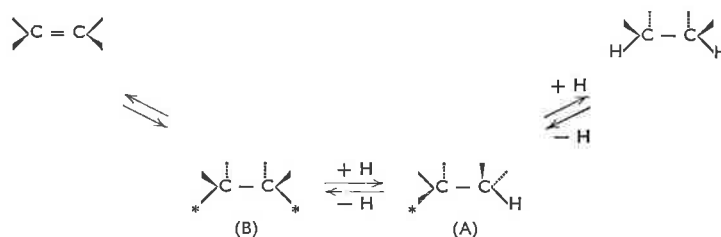
Ainsi, on admet de plus en plus à l'heure actuelle que les réactions de catalyse par les métaux ne sont pas aussi simples qu'on le pensait. L'adsorption de l'hydrogène, de l'oxygène, des oléfines et du benzène se fait sans doute indifféremment sur tous les atomes accessibles, sans aucune condition géométrique ou électronique, et cela est difficilement compréhensible d'un point de vue théorique. Les réactions « exigeantes », par contre, réclament des sites particuliers. La taille et la forme des cristallites dans les métaux supportés sont alors des paramètres importants de l'activité et de la sélectivité. Il est bien évident qu'il faudra d'abord identifier les centres actifs avant de chercher à expliquer plus avant le mécanisme de l'action catalytique.

Les intermédiaires réactionnels sur métaux

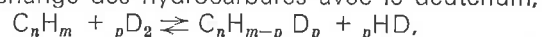
Oublions maintenant le catalyseur pour porter l'attention sur la molécule qui réagit à son contact. La connaissance de l'acte catalytique doit en effet comporter une description des intermédiaires réactionnels adsorbés. Cela est vrai de tous les catalyseurs, qu'ils soient métalliques, acides ou semi-conducteurs, mais c'est sans doute dans le cas des métaux que les mécanismes de réaction ont été étudiés avec le plus de détails. Nous développerons donc particulièrement ce chapitre, à titre d'exemple.

Certains intermédiaires réactionnels ne posent pas de problèmes : bien que les études de thermodesorption sur le platine aient montré que l'hydrogène s'y trouve sous 4 formes différentes (61), on admet généralement que la chimisorption *utile* se fait simplement avec dissociation en atomes H, éventuellement mobiles sur la surface. Pour les molécules plus complexes on a imaginé divers types d'intermédiaires réactionnels. Nous nous limiterons à ceux qui interviennent dans les réactions des hydrocarbures saturés et éthyléniques.

Le mécanisme d'Horiuti-Polanyi (62) rend compte, pour l'essentiel, de l'hydrogénation catalytique : on suppose que les hydrocarbures peuvent donner des espèces mono-adsorbées (A) et diadsorbées $\alpha \beta$: (B).

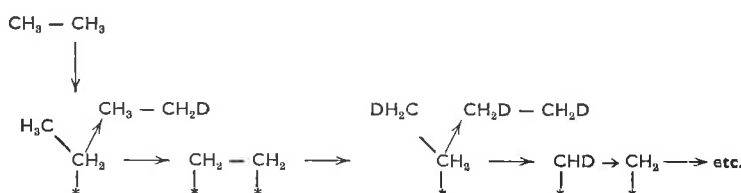


Les mêmes espèces rendent compte qualitativement de la réaction d'échange des hydrocarbures avec le deutérium,



séparément lorsque chaque étape d'adsorption conduit à l'échange d'un seul atome d'hydrogène (échange simple).

Dans la plupart des cas, il se produit un échange multiple (63, 64) où plusieurs des atomes d'hydrogène de l'hydrocarbure sont remplacés au cours d'un seul séjour de la molécule sur la surface. S'agissant de l'éthane, par exemple, un passage rapide des espèces mono-adsorbées aux espèces diadsorbées permet d'en rendre compte :



mais cela s'observe aussi, bien que plus difficilement, pour le méthane et le néopentane. On doit alors admettre l'existence d'espèces α, α -diadsorbées, voire triadsorbées

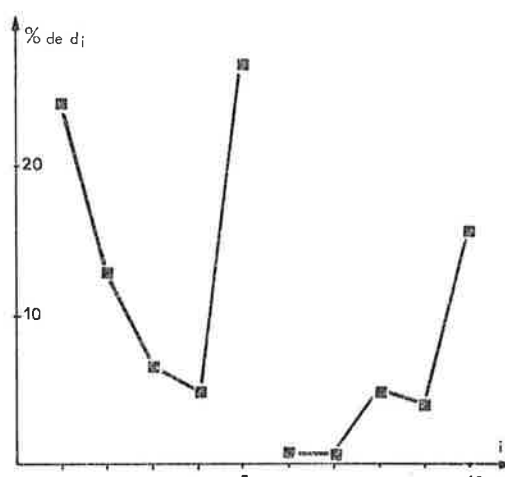
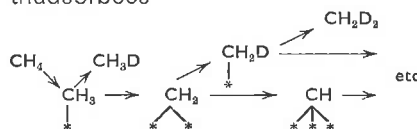
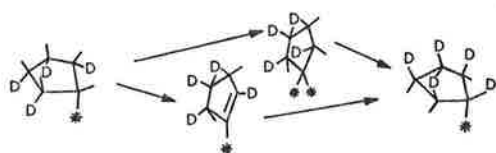


Figure 13. Répartition initiale des molécules $C_5H_{10-i}D_i$ dans l'échange du cyclopentane à 0 °C sur Pd d'après Kemball (63)].

En étudiant l'échange du cyclopentane avec le deutérium, on a découvert un phénomène jusque là insoupçonné : au cours d'un même séjour sur le catalyseur, spécialement sur palladium, la molécule peut échanger d'un coup tous ses hydrogènes. La répartition du deutérium dans les produits initiaux présente, comme le montre la figure 13 un maximum en d^{10} , avec un autre maximum en d^5 suivi d'une discontinuité. Il faut donc imaginer un mécanisme qui rende possible l'échange à la fois sur la face du cycle en contact avec le catalyseur et sur la face opposée.

De nombreux travaux auxquels sont associés les noms de Kemball (64), Burwell (65), Gault (66), Rooney (67) et de leurs élèves, ont été consacrés ces dernières années à ces questions, et il est passionnant de suivre la progression par bonds successifs des idées et des connaissances dans ce domaine. Cela est assez représentatif du type de progrès que l'on a pu faire récemment dans la compréhension du mécanisme des réactions catalytiques. Nous en résumerons quelques étapes :

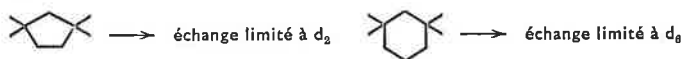
1. On pouvait imaginer que la molécule de cyclopentane adsorbée, après avoir subi l'échange multiple sur la première face, se retourne sans désorption au moyen d'un intermédiaire α, α' -diadsorbé ou de type vinylique :



mais ceux-ci ont été rapidement écartés, car de formation trop difficile.

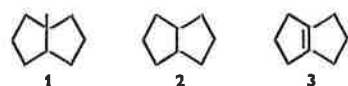
2. En étudiant l'échange de cyclopentanes substitués, on constate que l'échange sur les deux faces ne se produit pas s'il n'y a que deux C non quaternaires successifs, et est limité à 5 des 6 hydrogènes disponibles si la molécule présente trois C non quaternaires successifs.

Ceci conduit Rooney (67) à postuler l'existence d'un intermédiaire triadsorbé α, β, γ de type π (intermédiaire π allylique) tel qu'on le rencontre fréquemment dans les complexes des métaux de transition. Cet intermédiaire serait capable de fixer H sur ses carbones extrêmes, indifféremment par le dessus ou par le dessous. Il autorise alors bien l'échange sur les deux faces, d'ailleurs sans retournement de la molécule, mais seulement dans le cas où il y a plus de 2 carbones non quaternaires successifs



3. Parallèlement Burwell (68) propose qu'un éthylénique adsorbé (ou une espèce diadsorbée α, β) soit capable de se retourner face pour dos sur la surface sans désorption (« roll-over »). On verra aisément que cette hypothèse conduit aux mêmes résultats que celle de Rooney. Elle explique peut-être mieux la répartition initiale du deutérium dans l'échange du cyclopentane, car il suffit d'un seul retournement pour échanger 8 atomes d'hydrogène et de 2 pour échanger les 10 tandis qu'il faut former successivement 5 espèces allyliques pour arriver au même résultat. Mais le mécanisme de ce retournement est difficile à comprendre et pendant plusieurs années l'intermédiaire allylique a eu la faveur des spécialistes.

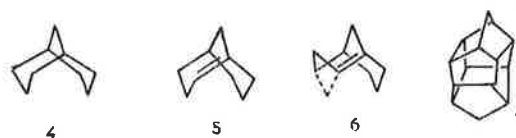
4. Rooney (69) a finalement trouvé une molécule-modèle permettant de trancher entre ces deux possibilités. Il s'agit du méthyl-1 bicyclo[3.3.0]octane 1



On verra en effet aisément que l'intervention de

complexes π -allyliques successifs permet dans ce cas l'échange en une seule adsorption des 13 hydrogènes portés par les cycles, tandis que le « roll over » ne permet d'en échanger plus de 11 qu'en inversant la jonction des cycles de *cis* en *trans*, ce qui paraît très difficile. De fait, la répartition initiale du deutérium s'arrête à d_{11} dans l'échange du composé 1 sur palladium tandis qu'elle va normalement jusqu'à d_{14} pour le bicyclo[3.3.0]octane sans méthyle angulaire 2, qui peut se retourner sans apparente inversion de configuration par l'intermédiaire de l'oléfine 3. Le « roll over » l'emporte donc sur le complexe π -allylique et il est particulièrement satisfaisant que ce soit l'un des inventeurs de ce dernier qui ait tranché la question.

5. Pour en revenir aux espèces biadsorbées qui interviennent dans l'échange ou même dans l'hydrogénation (Horiuti-Polanyi), on s'est longtemps demandé si elles étaient de type σ , les carbones étant dans un état d'hybridation sp^3 ou de type π avec une hybridation sp^2 . Burwell (70) ayant montré que le bicyclo[3.3.1]nonane 4 s'échangeait sur les deux cycles en une seule fois, ce qui suppose le passage par une espèce biadsorbée 1-2 en tête de pont, et l'oléfine correspondante 5 semblant interdite par la règle de Bredt, on admettait que l'espèce biadsorbée était du type σ



Mais récemment Rooney (71) a fait remarquer que ce raisonnement était fragile car l'oléfine 5 est acceptable si l'un des cycles se met en conformation bateau 6.

Pour trancher cette question, il a étudié l'échange de l'hydrocarbure polycyclique 7 dont la géométrie est telle qu'il peut donner des espèces α, β -diadsorbées de type σ seulement. Les résultats expérimentaux montrent qu'il n'y a pas d'échange multiple et donc pas d'espèce biadsorbée dans ce cas. C'est un argument très convaincant pour que l'on admette désormais que les espèces biadsorbées sont de type π .

Conclusions

Les exemples ci-dessus sont loin de représenter la totalité des recherches menées actuellement sur les métaux, mais ils nous ont semblé bien représentatifs de la façon dont progressent actuellement nos connaissances : en ce qui concerne la surface active que l'on ne peut plus supposer plane et uniforme, mais où l'on doit s'efforcer d'identifier les parties actives pour chaque type de réaction ;

et en ce qui concerne le mécanisme de la réaction et les intermédiaires que donnent successivement les molécules au cours de leur transformation.

V. Les semi-conducteurs

Les catalyseurs d'oxydation totale ou ménagée des hydrocarbures sont des métaux ou des oxydes métalliques. Les oxydes sont d'un emploi industriel extrêmement important. Il suffit pour s'en convaincre de citer les fabrications d'anhydride phtalique, d'anhydride maléique, d'acrylonitrile, de formaldéhyde, effectuées dans des procédés dont les catalyseurs sont à base de V_2O_5 , CuO , Bi_2O_3 , MoO_3 , SnO_2 , Sb_2O_3 ...

En conséquence, nombreuses sont les publications concernant les semi-conducteurs, qu'il s'agisse de la simple recherche de corrélations entre les propriétés

catalytiques et les propriétés liées à la structure électronique, en particulier la conductibilité électrique, ou plus encore de leur généralisation à l'état de théorie (Wolkenstein, Dowden). Ces théories elles-mêmes ont suscité de nombreux travaux de vérification.

La conductibilité des oxydes semi-conducteurs est le fait de l'existence de niveaux d'énergie dus à des imperfections du réseau comme, à titre d'exemple, la non stœchiométrie de l'oxyde ou l'addition d'impuretés introduisant des niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite située entre les bandes de conduction et de valence. Deux types d'oxydes semi-conducteurs sont ainsi définis :

type p , NiO par exemple, avec une vacance de nickel (donc un excès d'oxygène)

type n , ZnO, avec excès de Zn.

Ces 2 types pourraient être schématisés comme suit (figures 14 et 15).

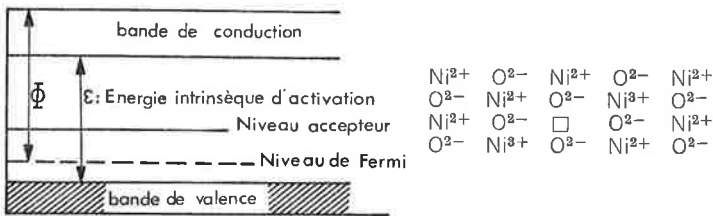


Figure 14. Semi-conducteur de type p .

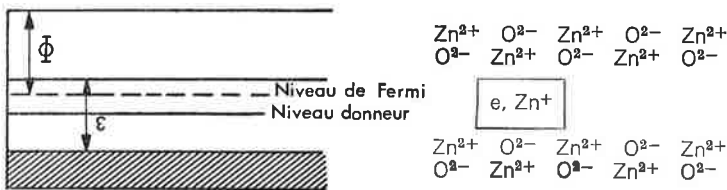


Figure 15. Semi-conducteur de type n .

Lorsqu'un gaz est adsorbé par un semi-conducteur, un transfert électronique a lieu et, en conséquence, la conductibilité électrique change. Le traitement de ces variations par la théorie des bandes date de 1952 (Aingrain, Dugas, Hauffe ou Weisz). Cette théorie des bandes fournit des interprétations concernant la variation de la chaleur d'adsorption en fonction du recouvrement et, en général, la cinétique de chimisorption. Elle a son prolongement dans la théorie électronique de la catalyse, de Wolkenstein. Celle-ci, plus générale, considère la position du niveau de Fermi comme un facteur dominant. Nous ne citerons pas dans le détail ces théories, données par de très nombreuses monographies (3, 5, 6, 7), et si nous les avons rappelées, c'est en raison de leur rôle initiateur dans la fructueuse recherche de corrélations entre propriétés des oxydes et propriétés catalytiques, recherche qui, de 1952 à 1972, a été l'objet de très nombreuses publications.

A propos de ces recherches, il convient de signaler deux contraintes :

l'interprétation de la chimisorption (phénomène de surface qui régit, nous l'avons vu, l'acte catalytique) en terme de structure électronique (nous renvoyons à la théorie de Wolkenstein) ;

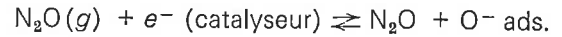
les difficultés expérimentales concernant l'obtention d'oxydes suffisamment purs, correctement dopés, présentant des surfaces « propres ».

Ces données admises, un choix dans les travaux est nécessaire. Nous n'avons considéré que quelques étapes dans l'évolution de la pensée.

Quelles sont ces étapes et quelles conclusions tirer des diverses corrélations ou théories qui les ont marquées ?

1. Décomposition de N_2O

Elle est de type électronique :



Parallèlement, un classement de l'activité des oxydes met remarquablement en évidence trois séries :
Semi-conducteurs de type p > isolants > semi-conducteurs de type n (figure 16).

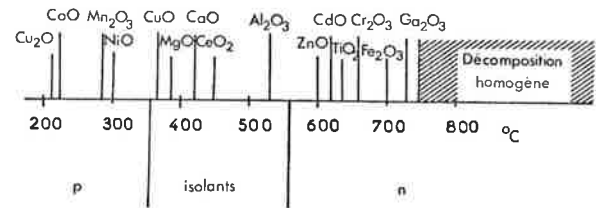


Figure 16. D'après (72) Stone « Chemistry of the Solid State » ed. par W. E. Garner Butterworths, Londres 1955.

Baker et Jenkins (73), qui interprètent avec Dell, Stone, Tiley (74) et Schwab (75) ce spectre d'activité, remarquent qu'en présence d'oxygène, la décomposition de N_2O sur les semi-conducteurs type p conduit à un accroissement de la conductivité du solide (processus inverse sur les semi-conducteurs type n). Ces observations sont explicables par la formation d'une couche d'oxygène adsorbé. L'étape lente de la décomposition de N_2O est bien une désorption par laquelle les ions O^- adsorbés transfèrent leurs électrons au catalyseur. Il s'ensuit logiquement que les oxydes de type p sont plus actifs que ceux de type n puisque leur niveau d'énergie accepteur d'électron est plus bas.

Mieux encore, dans cet ordre d'idées, Schwab (76) démontre que la modification des propriétés électroniques de NiO et ZnO par dopage suit une loi en accord avec la modification des propriétés catalytiques (oxydation de CO, figure 17).

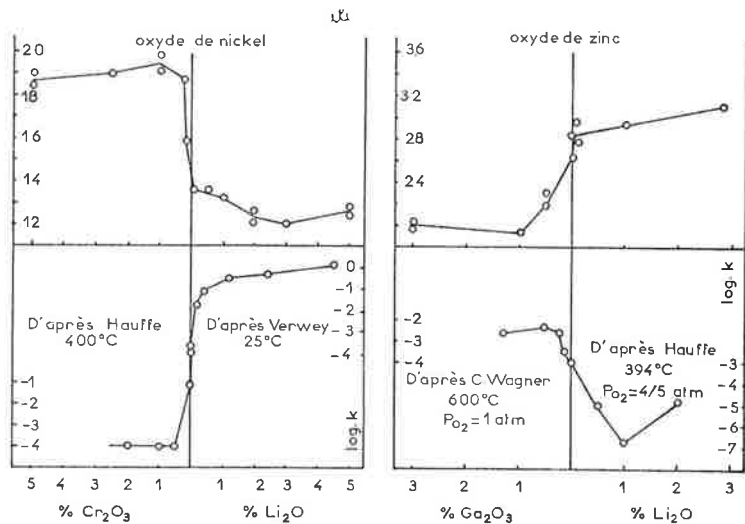


Figure 17. Énergies d'activation pour la combustion catalytique de CO et conductibilité électrique des oxydes de nickel et de zinc dopés ou non.

En ordonnées sont portées, en haut, les énergies d'activation en k.cal. et en bas, le log de la conductibilité électrique des oxydes dopés ou non.

Ces exemples, ainsi que les études de Claudel (77) ou Teichner (78), sont certes remarquables mais restent bien isolés. Non seulement, des recherches dans le même domaine conduisent à des résultats sensiblement divergents (79, 80, 81, 82), mais de plus aucune corrélation valable de ce type, quantitative ou seulement qualitative, n'a été observée lorsqu'il s'agit de réactions d'oxydation ménagée, dont l'importance n'est plus à démontrer. Quelles en sont les raisons ?

En premier lieu, les différences importantes de conductivité qu'il y a obligatoirement entre le cœur de l'oxyde et la surface. Qu'est-ce que la surface d'un oxyde et quels sont les défauts à la surface comparés à ceux de la masse du cristal, surtout lorsqu'il y a dopage ?

La conductibilité électrique utilisée par ces corrélations est déjà une propriété de type global alors que la théorie invoque en fait le défaut de réseau (comment mieux le mesurer ?)

Bien des expériences ont été faites par des « physiciens » un peu trop oublieux du rôle important des modes de préparations des oxydes dopés ou non.

2. Théorie de Dowden (champ cristallin)

Dowden, Mac Kenzie, Trapnell (83, 84), ne trouvant aucune corrélation entre l'activité de la réaction d'échange H_2D_2 et les propriétés électroniques, proposent une extension aux oxydes des principes appliqués aux métaux et recherchent en conséquence à attribuer l'activité catalytique à l'effet du champ cristallin créé par les orbitales électroniques 3d de l'ion métallique.

Une grande activité dans l'échange H_2-D_2 va donc de pair avec un nombre suffisant d'électrons d non appariés.

Quand ceux-ci n'existent pas ou sont en trop petite quantité, le champ cristallin est stable (cas de TiO_2 , V_2O_5 , Cu_2O , ZnO , Ga_2O_3 , GeO_2 , CuO). L'activité est faible.

Autrement dit, les configurations stables d_3 , d_5 et d_{10} correspondent à une activité faible; les systèmes actifs ont les configurations d_3 , d_4 , d_6 et d_8 (figure 18).

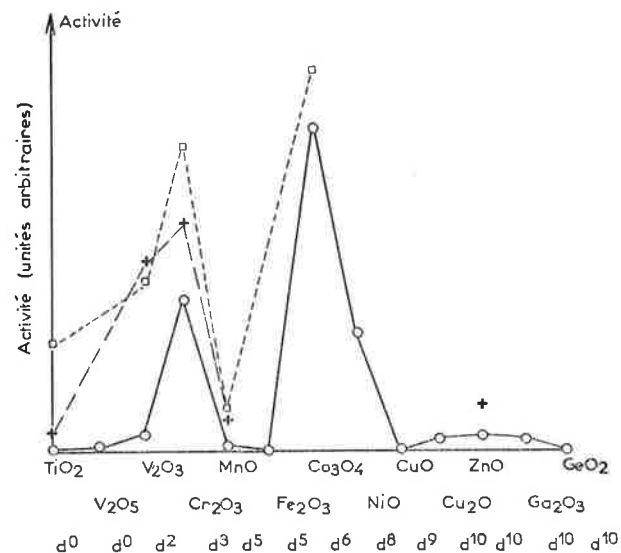


Figure 18. Activité des oxydes.

□ Disproportionation du cyclohexène.

+ Déshydrogénation du propane.

○ Échange $H_2 - D_2$.

En ordonnée, l'activité exprimée en unités arbitraires.

Harrison (86) confirme ce point de vue par l'étude de l'hydrogénation de C_2H_4 , mais cette hypothèse n'est pas sans critique. En effet, comment expliquer que MgO ait, vis-à-vis de l'échange $H_2 - D_2$, une activité comparable à celle de Co_3O_4 ou Cr_2O_3 (87) ? Comment expliquer aussi les résultats de Krylov (88) qui montrent que la vitesse de polymérisation de l'oxyde d'éthylène est très faible sur $Cr(OH)_3$ et $Co(OH)_3$.

En résumé, si la théorie de Dowden apporte quelque éclaircissement à la compréhension des réactions d'hydrogénation, elle est très nettement en défaut dès que l'on considère d'autres réactions et plus particulièrement les réactions d'oxydation (89).

3. Cas spécial des réactions d'oxydation

En raison de l'importance déjà signalée de ces réactions, et du développement actuel des travaux de

nombreuses écoles (russe, française, hollandaise notamment), ce paragraphe fait l'objet d'un développement particulier. De très nombreuses corrélations ont été cherchées et nous retiendrons que l'activité est étudiée en fonction de : la chaleur de formation de l'oxyde, l'énergie d'activation de l'échange isotopique entre l'oxygène gazeux et l'oxygène de l'oxyde, la chaleur de désorption de l'oxygène, l'énergie moyenne de la liaison métal-oxygène, la fréquence infrarouge de la double liaison métal-oxygène, la structure de l'oxyde.

Par contre, des corrélations concernant la sélectivité ont été recherchées trop rarement.

Moro-Oka et ses collaborateurs (90, 91, 92) ont montré que la vitesse de la réaction d'oxydation du propylène (et aussi de l'acétylène, de l'éthylène et de l'isobutène) décroît lorsque l'enthalpie de formation de l'oxyde (ΔH_0 ramené à un atome d'oxygène) croît (figure 19).

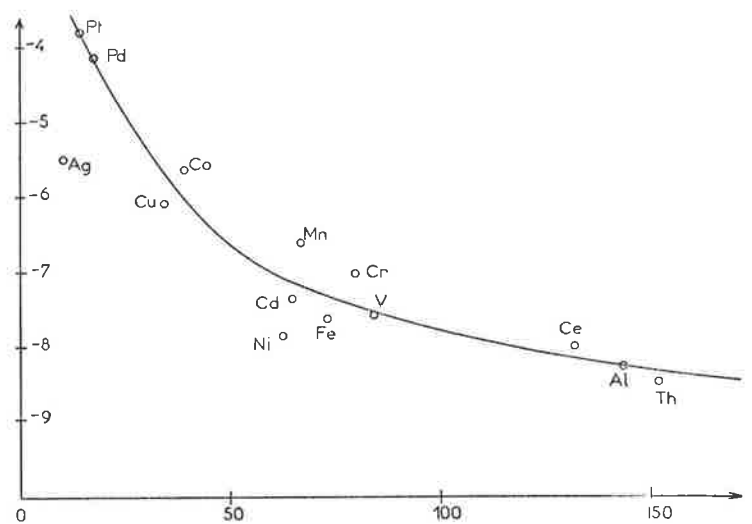


Figure 19. Activité catalytique en fonction de l'enthalpie de formation de l'oxyde.

En ordonnée: $\log V_{300}$.
En abscisse: $-\Delta H_0$ (kcal/at. O).

Germain et Laugier (93) reprennent ces données pour tenter d'expliquer le classement de 19 oxydes métalliques simples obtenus par référence à la réaction d'oxydation ménagée du toluène en benzaldéhyde, classement sans ambiguïté puisque des vitesses varient de 4 puissances de 10 entre oxyde de cobalt et oxyde d'antimoine (figure 20).

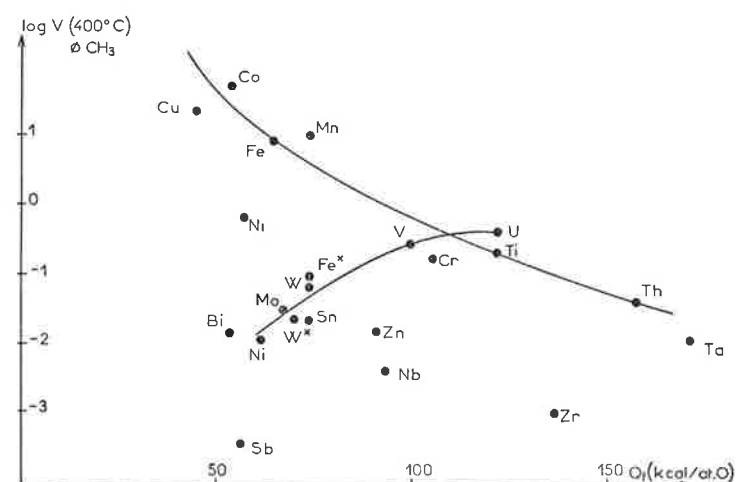


Figure 20. Vitesse d'oxydation du toluène à 400 °C (mmole/h.m², échelle log) en fonction de l'enthalpie de formation de l'oxyde catalyseur rapportée à un atome d'oxygène, Q_f , en kcal/atome O.

Si un accord qualitatif est obtenu avec Moro-Oka précité pour quelques oxydes étudiés en commun, Co — Cu — Mn — Cr — Fe — Ni — V, l'expression du log de la vitesse d'oxydation en fonction de l'enthalpie de formation de l'oxyde ne suit pas la loi attendue. Il est possible alors de prendre pour variable non pas ΔH_o mais l'énergie moyenne de liaison MO définie par Vijn (94) comme :

$$b(\text{MO}) = \frac{-\Delta H_m + \Delta H_s + \frac{n}{4} \Delta H_D}{n} \text{ où}$$

ΔH_m est l'enthalpie de formation par mole d'oxyde
 ΔH_s l'enthalpie de dissociation de la molécule d'oxygène en phase gaz

ΔH_D l'enthalpie de sublimation du métal

n le nombre de charges transférées du métal aux atomes d'oxygène pour former une molécule d'oxyde.

L'activité s'exprime alors en fonction de $b(\text{MO})$ sous forme d'une courbe en cloche définissant 2 classes d'oxydes : ceux de Sb, Bi, Sn, Mo, Zn, Mn et Cu, pour lesquels l'activité croît avec $b(\text{MO})$, ce qui semble indiquer que l'étape la plus lente de l'oxydation est peut-être la formation de la liaison M — O entre M et O de la phase gazeuse ;

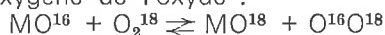
ceux de Co, V, Fe, U, Cr, Ni, Ti, Nb, Th, Ta et Zr pour lesquels l'activité décroît avec $b(\text{MO})$ comme dans la relation de Moro-Oka. Ceci indique que la rupture de la liaison est l'étape déterminante de la réaction.

En somme, dans le cas de Sb, Bi ou Mo, l'adsorption d'O sur l'oxyde est lente, dans le cas de Ta, Nb, ou Zr la liaison M — O est trop forte.

Tout ceci paraît encore bien qualitatif.

Faut-il en attendre plus, compte tenu du fait que des oxydes ioniques et covalents sont comparés et que d'autre part ΔH_o ou $b(\text{MO})$ représentent une énergie globale de la liaison M — O alors que tous les oxygènes de la plupart des oxydes ne sont pas liés de manière équivalente au métal ? Nous rencontrons partout cette difficulté.

Comment mesurer correctement la « mobilité » de l'oxygène, d'autant plus que celle-ci dépend très largement des conditions dans lesquelles on l'évalue. L'école russe, sous l'impulsion de Boreskov, a étudié, dans de nombreux cas, l'échange isotopique entre l'oxygène gazeux et l'oxygène de l'oxyde :



Démontrant que l'oxygène du réseau participe à bien des réactions, Boreskov et ses collaborateurs (95, 96) mettent en évidence de nombreuses corrélations entre vitesse d'oxydation et vitesse d'échange.

Ces études appellent toute une critique. Les propriétés massiques des oxydes sont prises en considération à la place des propriétés superficielles. Une amélioration des précédents travaux est apportée par Boreskov lui-même (97, 98) qui, par étude de la variation de pression partielle d'oxygène en fonction de la température, différencie plusieurs forces de liaison métal-oxygène.

Dans le même ordre d'idées, Trifiro et Pasquon (99) proposent une corrélation entre la fréquence IR de la liaison M — O et l'activité des molybdates pour l'oxydation du propylène. Les oxydes les plus actifs ont une vibration M — O de basse fréquence.

Ces corrélations, pour intéressantes qu'elles soient, constituent pour l'instant autant de cas particuliers et le plus souvent en ce domaine, les hypothèses émises à la suite d'études de cas simples ne sont pas vérifiées si la catalyse est complexe.

Ainsi, la vitesse d'oxydation du butène-1 sur les molybdates (100) varie nettement selon que le cation est Bi^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} ou Mn^{2+} . La structure

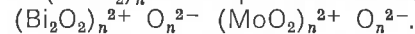
cristalline des composés (donc aussi la force de la liaison métal-oxygène, le champ cristallin ou le champ de coordinence) varie, mais ces variations ne peuvent seules expliquer les écarts observés, et Van Der Eijk en arrive à imaginer qu'un seul type de site est responsable de l'oxydation et que les composés considérés ne diffèrent que par la quantité de « sites actifs » par unité de surface.

Mais pourquoi ce changement de densité superficielle en fonction du cation lié au molybdate ?

Ces interprétations d'une réaction d'oxydation sélective conduisent actuellement à rechercher des éléments de compréhension dans la structure fine des composés. C'est dans cette voie que se sont engagés les chercheurs étudiant le molybdate de bismuth (101) et le catalyseur U — Sb — O (102).

Catalyseur Bi — Mo — O pour l'oxydation du butène ou du propylène et l'ammoxydation du propylène

La structure est une alternance de couches de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)_n^{2+}$ et $(\text{MoO}_2)_n^{2+}$ liées par une couche de O_2^- .



Cette structure lamellaire est particulièrement intéressante dans un processus oxydo-réducteur. Supposons que l'adsorption de l'hydrocarbure soit localisée sur les plans $(\text{MoO}_2)_n^{2+}$. Une réduction du catalyseur fait migrer O^{2-} du réseau à la surface, dans une direction perpendiculaire à la surface. La réoxydation peut démarrer sur n'importe quel plan cristallin (figure 21).

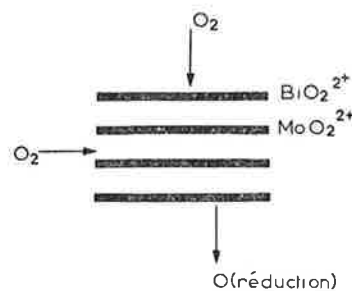


Figure 21. Structure lamellaire du catalyseur Bi — Mo — O.

Cette connaissance de la structure cristalline des oxydes apporte des précisions sur le mécanisme du schéma oxydo-réducteur et nous retrouvons non seulement ici une explication à l'activité mais surtout que la sélectivité est bien liée à la structure, c'est-à-dire à l'arrangement des plans cationiques et des plans oxygène. C'est ainsi que ce type de catalyseur ne peut conduire à une combustion (en CO_2 et H_2O) importante, car il n'y a jamais assez de O^{2-} à sa surface.

Catalyseur U — Sb — O pour l'ammoxydation du propylène
 Grasselli et Suresh (102) démontrent, par une série d'expériences successives en réacteur pulsé, que la conversion du propylène en acroléine ou en CO_2 (conversion portée en ordonnée sur la figure 22) décroît avec le nombre d'injections donc avec le degré de réduction du catalyseur.

Il en résulte que la formation d'acroléine (chute de sélectivité) est fonction du degré d'oxydation du catalyseur. USb_3O_9 est plus sélectif que $\text{USb}_3\text{O}_{10}$. Les oxygènes labiles (correspondant à 6,5 % de réduction) sont plus actifs que les autres. On retrouve donc la corrélation activité, force de la liaison M — O, mais l'explication d'ordre structural est acquise avec la mise en évidence de plusieurs énergies de liaison dans un oxyde mixte défini.

Nous venons donc de voir que la sélectivité — notion bien plus importante industriellement que l'activité que l'on ajuste assez facilement par la définition du réacteur — en plus de l'activité, était dépendante de la structure des oxydes. Les critères permettant de préciser la sélectivité

des oxydes ou oxydes mixtes employés comme catalyseurs d'oxydation sont des plus minces. Quelques ébauches de corrélations — nous venons de le voir —

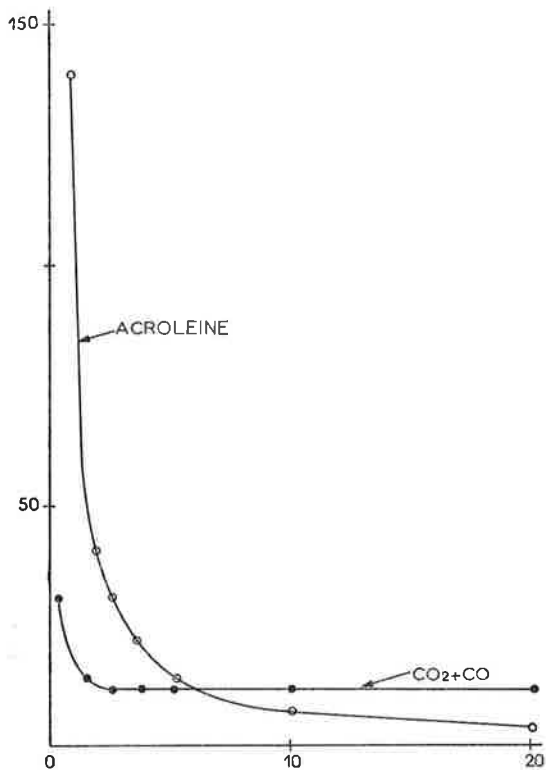


Figure 22. Activité du catalyseur en fonction du nombre d'injection.

apparaissent entre sélectivité et structure, donc force des liaisons M — O ou mieux labilité variable de différents types d'oxygène dans le solide.

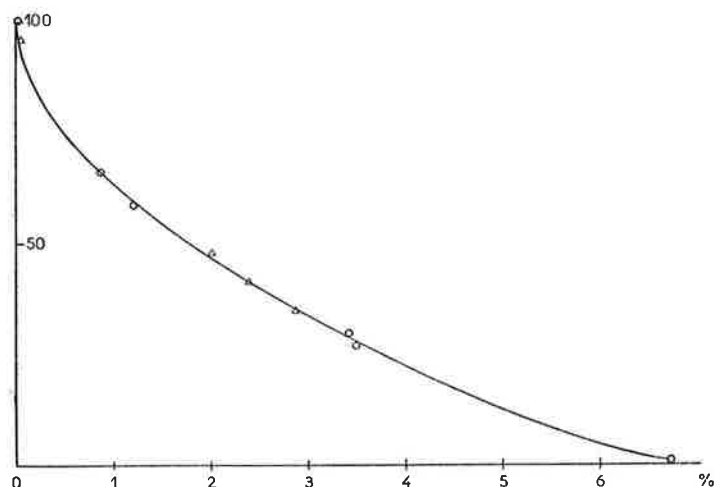


Figure 23. Formation d'acroléine en fonction du degré de réduction du catalyseur.

En ordonnée le pourcentage d'acroléine formée.
 ○ Réduction préalable avec C_3H_6 .
 △ Réduction préalable avec NH_3 .

Citons à cet égard les travaux de Blanchard et Louguet (103, 106) concernant l'oxydation du benzène et du butène sur catalyseur $V_2O_5 - MoO_3$ et de l'orthoxylène sur catalyseur $V_2O_5 - TiO_2$.

Dans chacun des cas, un parallélisme intéressant est observé entre la sélectivité de l'oxydation et l'énergie d'activation de la réaction d'échange isotopique (figure 24). Les oxydes pour lesquels la mobilité de l'oxygène est faible semblent les plus sélectifs, du moins dans une série donnée, représentée ici par des mixtes à base de V_2O_5 et d'un autre oxyde.

Sélectivité en acide maleique

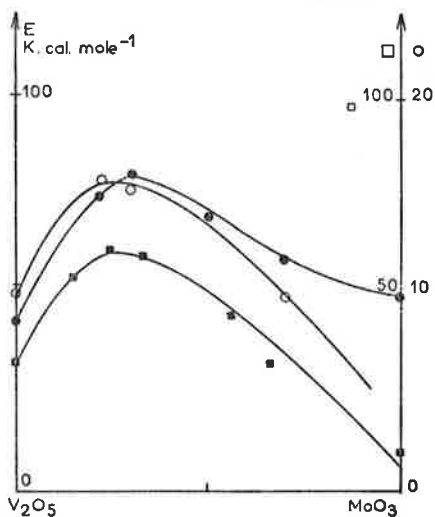


Figure 24. Oxydation du benzène et du butène sur catalyseur $V_2O_5 - MoO_3$.

● Énergie d'activation apparente de la réaction d'échange en fonction de la composition.
 □ Sélectivité en acide maléique dans l'oxydation du benzène à 420 °C.
 ○ Sélectivité en acide maléique dans l'oxydation du butène à 405 °C.

Conclusion

Que conclure après cette revue des idées dont l'évolution fut assez marquée au cours des 20 dernières années ?

La théorie électronique de la catalyse, la théorie du champ cristallin de Dowden ont contribué à la progression des connaissances mais ne sont vérifiées que dans quelques cas simples et ne permettent en aucun cas la prévision de l'activité ou de la sélectivité d'oxydes donnés pour une réaction donnée. C'est leur grande faiblesse.

Les corrélations entre propriétés catalytiques et propriétés structurales des oxydes apportent plus, en ce sens qu'un classement des oxydes purs ou mixtes — en groupes au moins — en fonction de leur structure fine peut être élaboré. A cet égard, nous pouvons attendre beaucoup de la théorie du champ de coordinence appliqué à la connaissance des composés de surfaces résultant de l'interaction du solide et de la phase gazeuse. Des études spectroscopiques fines (I.R., E.S.C.A., R.M.N., R.P.E.) sont possibles et permettront de mesurer les liaisons interatomiques, l'arrangement géométrique et donc de calculer les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de ces complexes.

Dès à présent, certains auteurs (107, 109) imaginent des mécanismes faisant intervenir des complexes adsorbés à la surface du catalyseur. D'autres s'attachent à la connaissance détaillée des structures du solide (101, 102, 108). C'est vraisemblablement la conjonction de ces deux disciplines, à l'interface des études de mécanisme des espèces adsorbées et de la physico-chimie du solide, qui ouvrira la voie des progrès à venir (104, 105).

VI. Conclusion générale

Cette revue des problèmes fondamentaux posés par la catalyse hétérogène est bien sûr incomplète. Elle est également partielle car les points particuliers sur lesquels est porté l'accent résultent d'un choix délibéré des auteurs. Ils représentent leurs préoccupations principales, leurs domaines d'intérêt, et reflètent leur jugement personnel en cette matière.

Parmi les « oublis » volontaires il convient, entre autres, de signaler plus particulièrement : les zéolithes qui ont principalement donné lieu jusque là à des travaux appliqués et d'ailleurs à des réalisations

spectaculaires (craquage) ;
les catalyseurs bifonctionnels qui ont été découverts par les chercheurs industriels avant d'être soumis pour explication et généralisation à la sagacité des universitaires ;

la photocatalyse, encore trop peu étudiée.

Peut-on situer les progrès qui restent à faire, et dans quelles voies ?

Rappelons qu'il est impossible à l'heure actuelle de prévoir de façon précise les qualités d'un catalyseur en regard d'une réaction nouvelle et réciproquement de choisir *a priori* le meilleur catalyseur pour une réaction donnée.

C'est notre but avoué mais un immense fossé nous en sépare encore.

L'accumulation d'expériences qui visent la mise au point du catalyseur (les Industriels) et de recherches de corrélations (les Universitaires) ne pourra le combler si les partenaires s'ignorent.

En outre, une des difficultés essentielles de la catalyse vient de son caractère pluridisciplinaire : la collaboration de spécialistes de la chimie du solide, de la physique du solide, des mécanismes réactionnels et aussi de spécialistes de la chimie des complexes de coordination sera essentielle pour les progrès futurs.

Bibliographie générale

Livres

- (1) J. M. Thomas et W. J. Thomas, *Introduction to the principles of heterogeneous catalysis*, Academic Press, 1967.
- (2) G. C. Bond, *Catalysis by metals*, Academic Press, 1962.
- (3) A. A. Balandin et coll., *Scientific Selection of catalysis*, traduit du « Russe-israël program for scientific translations », 1968.
- (4) V. Krylov, *Catalysis by non metals*, Academic Press, 1970.
- (5) P. H. Emmett, *Catalysis*, Tomes I à VII.
- (6) *Advances in catalysis*, Academic Press, Tomes I à XXI.
- (7) T. H. Wolkenstein, *Théorie électronique de la catalyse*, Masson, 1961.
- (8) J. E. Germain, *Catalytic conversion of hydrocarbons*, Academic Press, 1969.
- (9) K. Tanabe, *Solid acids and base*, Academic Press, 1970.

Articles de synthèses

- (10) R. L. Moss, *The chemical engineer*, juin 1966, p. 114.
- (11) E. G. Derouane, *Ind. Chimique Belge*, 1971, **36**, 359.
- (12) J. Massardier, *Informations Chimie*, 1970, **90**, 69.
- (13) P. Couderc, *Chim. et Ind. Génie Chimique*, 1970, vol. 103, **8**, 913.

Mémoires

- (14) C. L. Thomas, *Ind. Engng. Chem.*, 1949, **41**, 2564.
- (15) M. W. Tamele, *Discuss. Faraday Soc.*, 1950, **8**, 270.
- (16) H. A. Benesi, *J. phys. Chem.*, 1957, **61**, 970.
- (17) Y. Trambouze, *C.R. Acad. Sci.*, 1951, **233**, 648.
- (18) Y. Trambouze, L. de Mourgues, M. Perrin, *J. Chim. phys.*, 1954, **51**, 723.
- (19) L. Bassery, *Thèse, Lille*, 1965.
- (20) Y. Trambouze, L. de Mourgues, M. Perrin, *C.R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 1770.
- (21) Y. Trambouze, M. Perrin, L. de Mourgues, communication n° 55, *Le Congrès international de catalyse*, Philadelphie, 1956.
- (22) Y. Kodratoff, C. Naccache, B. Imelik, *J. Chim. phys.*, 1968, **65**, 562.
- (23) J. Basset, F. Figueras, M. V. Mathieu, M. Prettre, *J. of Catal.*, 1970, **16**, 53.

- (24) J. E. Maper, R. P. Eischens, *J. phys. Chem.*, 1954, **58**, 1059; M. R. Basila, T. R. Kantner, *J. phys. Chem.*, 1967, **71**, 467.
- (25) E. P. Parry, *J. of Catal.*, 1963, **2**, 371.
- (26) H. Pines, J. Manassen, *Adv. in catalysis* **16**, Academic Press, 1966, p. 49.
- (27) D. Barhomeuf, D. Ballivet, R. Devaux et Y. Trambouze, *Bull. Soc. chim.*, 1967, p. 1495.
- (28) Société Rhône-Progil, communication personnelle.
- (29) C. J. Egan, G. E. Langlois, R. J. White, *J. amer. chem. Soc.*, 1962, **84**, 1204.
- (30) V. A. Dzisko, *3^e Congrès international de catalyse*, Amsterdam, 1964, communication 1-19.
- (31) C. Y. Wu, R. P. Porter, W. K. Hall, *J. of Catal.*, 1970, **19**, 277.
- (32) R. Maurel, M. Guisnet, G. Perot, *J. Chim. phys.*, 1971, **68**, 573.
- (33) J. Le Page, M. H. Renaud, *Institut Français du Pétrole*, communication personnelle.
- (34) J. W. Hightower, W. C. Hall, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 778.
- (35) L. Pauling, *The nature of the Chemical Bond*, 3^e ed, Cornell University Press, 1960.
- (36) L. Pauling, *Proc. Roy. Soc.*, 1949, **A 196**, 343.
- (37) M. Boudart, *J. amer. chem. Soc.*, 1950, **72**, 1040.
- (38) O. Beeck, *Discuss. Faraday Soc.*, 1950, **8**, 118.
- (39) J. H. Sinfelt, D. C. Yates, *J. of Catalysis*, 1967, **8**, 82.
- (40) M. Boudart, L. D. Ptak, *J. of Catalysis*, 1970, **16**, 90.
- (41) Mme G. Leclercq, *Thèse, Poitiers*, 1970.
- (42) R. Maurel, Mme G. Leclercq, *Bull. Soc. chim.*, 1971, p. 1234.
- (43) N. W. Cant, W. K. Hall, *J. of Catal.*, 1970, **16**, 220.
- (44) R. Maurel, G. Leclercq, P. Hell et L. Leclercq, *Bull. Soc. chim.*, 1971, p. 1967.
- (45) J. E. Germain, *Catalyse hétérogène*, Dunod, 1959, p. 100.
- (46) J. E. Germain, *Intern. Sci. and Technology*, 1965, p. 44.
- (47) A. A. Balandin, *Adv. in Catalysis*, 1969, **19**, p. 1, Academic Press.
- (48) O. Beeck, *Rev. modern. Physics*, 1945, **17**, 61.
- (49) M. Boudart, *Advances in Catalysis*, 1969, **20**, 153, Academic Press.
- (50) M. Boudart, A. W. Aldag, L. D. Ptak, J. E. Benson, *J. of Catal.*, 1968, **11**, 35.
- (51) Y. Barbaux, B. Roger, J. P. Beaufils et J. E. Germain, *J. Chim. phys.*, 1970, **67**, 1041.
- (52) M. Boudart, A. Aldag, J. E. Benson, N. A. Dougharty, C. G. Harkins, *J. of catalysis*, 1966, **6**, 92.
- (53) P. C. Aben, J. C. Platteeuw, B. Southamer, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1970, **89**, 449.
- (54) R. A. Dalla Betta, J. A. Cusumano, J. H. Sinfelt, *J. of catal.*, 1970, **19**, 343.
- (55) J. H. Sinfelt, *Catalysis Reviews*, 1970, **3**, 175.
- (56) R. Maurel, Mme G. Leclercq et L. Leclercq, *Bull. Soc. chim.*, 1972, p. 491.
- (57) R. Maurel, Mme G. Leclercq et J. Barbier, en publication.
- (58) J. R. Anderson, R. J. Mac Donald, Y. Shimoyama, *J. of catal.*, 1971, **20**, 147.
- (59) G. Leclercq, J. Trochet et R. Maurel, *C.R. Acad. Sci., C*, 1972, **275**, 857.
- (60) C. Corolleur, F. G. Gault, D. Juttard, G. Maire, J. M. Muller, *J. of Catal.*, 1972, **27**, p. 466 et réf. antérieures.
- (61) S. Tsuchiya, Y. Amenomiya, R. J. Cvetanovic, *J. of Catal.*, 1970.
- (62) J. Horiuti, M. Polanty, *Trans. Far. Soc.*, 1934, **30**, 1164.
- (63) C. Kemball, *Advances in Catalysis*, 1959, **11**, 223, Academic Press.
- (64) C. Kemball, *Catalysis Reviews*, 1972, **5**, 33, M. Dekker, ed.
- (65) R. L. Burwell jr, *Accounts of chem Research*, 1969, **2**, 289.

- (66) F. G. Gault, J. J. Rooney, C. Kemball, *J. of Catalysis*, 1962, **1**, 255.
- (67) J. J. Rooney, F. G. Gault, C. Kemball, *Proc. chem. soc.*, 1961, **57**, 1781.
- (68) J. A. Roth, B. Geller, R. L. Burwell jr, *J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ.*, 1968, **16**, 221.
- (69) H. A. Quinn, J. H. Graham, M. A. McKervey, J. J. Rooney, *J. of Catal.*, 1971, **22**, 35.
- (70) R. L. Burwell jr, K. Schrage, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 5253.
- (71) M. A. McKervey, J. J. Rooney, N. G. Samman, *J.C.S. Chem. Comm.* 1972, p. 1185.
- (72) F. S. Stone, *Chemistry of the Solid State*, Butterworths, 1955.
- (73) M. Mcd Baker et G. I. Jenkins, *Advances in Catalysis*, 1955, **7**, 47.
- (74) R. M. Dell, F. S. Stone et P. F. Tiley, *Trans. Faraday Soc.*, 1953, **49**, 201.
- (75) G. M. Schwab, *Z. Phys. Chem.*, 1934, **25**, 411.
- (76) G. M. Schwab, *Semi conductors Surface physics*, p. 283, Pennsylvania Press, 1957.
- (77) B. Claudel, F. Juillet, Y. Trambouze et J. Veron, *Proc. Inter. Cong. Catalysis*, Amsterdam, 1964, p. 214.
- (78) Y. Dechatre et S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim.*, 1968, p. 1865.
- (79) G. Parravano, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **75**, 1452.
- (80) F. S. Stone, *Ad. in Catalysis*, 1962, p. 13.
- (81) M. E. Dry et F. S. Stone, *Discuss. Faraday Soc.*, 1959, **28**, 192.
- (82) A. B. Hart et R. A. Ross, *J. of Catalysis*, 1963, **2**, 251.
- (83) D. A. Dowden, N. Mac Kenzie, B. M. W. Trapnell, *Proc. Roy. Soc.*, 1965, **A 237**, 69.
- (84) D. A. Dowden, *Endeavour*, 1965, **24**, 69.
- (85) D. A. Dowden, *Catalysis Reviews*, 1971, **5** (1), 1.
- (86) D. L. Harrison, D. Nicholls et H. Steiner, *J. of Catalysis*, 1967, **1**, 359.
- (87) A. B. Walters, Ph. D., *Thèse Stanford*, 1970.
- (88) O. V. Krylov, *Catalysis by non metals*, Academic Press, 1970.
- (89) M. Shelef, K. Otto et H. Grandhi, *J. of Catalysis*, 1968, **12**, 361.
- (90) Y. Moro-Oka et A. Ozaki, *J. of Catalysis*, 1966, **5**, 116.
- (91) Y. Moro-Oka, Y. Morikawa et A. Ozaki, *J. of Catalysis*, 1967, **7**, 23.
- (92) Y. Moro-Oka et A. Ozaki, *J. of Catalysis*, 1968, **12**, 361.
- (93) J. E. Germain et R. Laugier, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 541.
- (94) A. K. Vijn, *J. Phys. Chem.*, 1972, p. 1695.
- (95) G. K. Boreskov, *Kinetica i Kataliz*, 1970, **11**, n° 2, 374.
- (96) G. K. Boreskov, *Discuss. Faraday Soc.*, 1968, p. 285.
- (97) V. V. Popovskii, G. K. Boreskov, V. S. Muzykantov, V. A. Sazonov et S. G. Shubinikov, *Kinetica i Kataliz*, 1969, **10**, n° 4, 786.
- (98) G. K. Boreskov et coll., *4^e Congrès Internat. de Catalyse*, Moscou, 1968, communication n° 33.
- (99) F. Trifiro, I. Pasquon, *J. of Catalysis*, 1968, **12**, 412.
- (100) H. Van der Eijk, *Int. rep. Techn. Univ. Eindhoven*, 15/7/1968.
- (101) G. C. A. Schuit, *Giornale de Chim. Cat. Industriale*, 1969, vol. 51.
- (102) R. K. Grasselli et D. D. Suresh, *J. of Catalysis*, 1972, **25**, 273.
- (103) G. Louguet, *Thèse Poitiers*, 20 mai 1972, n° C.N.R.S. AO 7003.
- (104) R. G. Pearson, *Chem. Engeng. News*, 1970, p. 66.
- (105) J. Vedrine, *Chimie Moderne*, 1970, **15**, 91.
- (106) M. Blanchard, G. Louguet, J. Rivasseau, J. C. Delgrange, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, **8**, 3071.
- (107) J. E. Germain et R. Perez, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 4683.
- (108) P. Courtine, Communication privée.
- (109) F. Weiss, Communication au Coll. Franco-Soviétique, Poitiers, 1972.

Origine et développement de l'activité optique sur la terre

par J.-P. Vigneron

(Laboratoire de chimie organique des hormones,
Collège de France, 75005 Paris)

Dans son livre « The anatomy of Science » publié en 1926 (1) G. N. Lewis écrivait : « Maintenant il est du plus grand intérêt de constater que non seulement nous-mêmes mais d'autres organismes vivants peuvent distinguer les substances droites et les substances gauches... dans le monde de la nature animée c'est la règle et non l'exception. Il n'existe probablement pas une seule cellule vivante qui ne contienne des milliers de substances optiquement actives et c'est un des attributs les plus frappants des choses vivantes. » Au premier symposium international consacré à l'origine de la vie sur la terre, A. P. Terent'ev et E. I. Klabunovskii (2) étaient encore plus catégoriques : « Nous postulons au départ que la vie ne peut et ne pourrait exister sans la dissymétrie moléculaire » (3). Réciproquement, un grand nombre de chercheurs admettent que la découverte de substances optiquement actives dans des météorites ou dans des roches rapportées de planètes permettrait de conclure à l'existence d'une vie extra-terrestre (4). C'est dire l'importance capitale de l'existence de substances optiquement actives sur la terre. Puisque l'on sait que seules des substances douées d'un pouvoir rotatoire peuvent donner naissance à de nouvelles substances optiquement actives, l'apparition de l'activité optique sur la terre pose un problème qui a fait et fait encore l'objet de beaucoup de recherches et spéculations.

L'objet de cet article est de passer brièvement en revue les différentes hypothèses qui ont été émises ainsi que leur support expérimental. On peut facilement les classer en deux catégories suivant que leurs auteurs envisagent la possibilité de synthèses asymétriques absolues ou qu'ils supposent la formation préalable de substances racémiques dédoublées par la suite. Dans une dernière partie nous envisagerons comment a pu se propager le pouvoir rotatoire.

Apparition de l'activité optique par synthèse asymétrique

Synthèses asymétriques absolues

Depuis longtemps on a pensé attribuer l'apparition de l'activité optique sur la terre à des synthèses asymétriques absolues c'est-à-dire à des réactions donnant des produits optiquement actifs sans l'intervention de réactif chimique chiral. Il reste cependant à trouver l'agent asymétrique susceptible de les avoir produites ; dans ce domaine les

hypothèses les plus variées ont été avancées. Certains ont pensé à des forces inconnues qui n'auraient opéré qu'une seule fois (5) et d'autres ont même imaginé que la brusque rotation appliquée à la terre au moment où la lune s'en est séparée serait à l'origine du pouvoir rotatoire des substances naturelles (6).

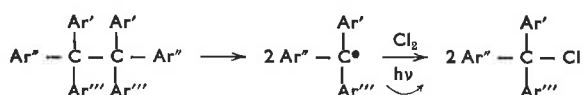
De très nombreuses tentatives ont été faites pour induire l'activité optique par des agents physiques. Citons quelques expériences de Pasteur (7) : il tenta de créer une asymétrie en laissant des cristaux se développer dans un champ magnétique ou en effectuant des réactions dans une centrifugeuse; il essaya aussi de changer le signe du pouvoir rotatoire de certaines substances naturelles en faisant pousser des plantes sous un soleil qui, par un système de miroirs, semblait se lever à l'ouest et se coucher à l'est.

Bien entendu toutes ces expériences étaient vouées à l'échec depuis que l'on sait que la lumière polarisée circulairement est pratiquement le seul agent physique possédant les propriétés de symétrie convenables.

C'est Van't Hoff (8) qui, en 1894, le premier pensa à son utilisation pour synthétiser des substances optiquement actives et il suggéra même qu'elle pouvait être à l'origine de l'activité optique des substances contenues dans les organismes vivants.

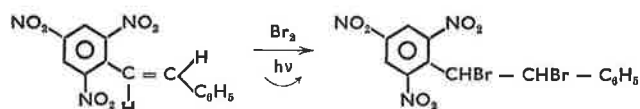
Les premiers essais furent décevants; Bredig les a discutés dans un article publié dans *Angewandte Chemie* en 1923 (9). Le premier résultat positif fut obtenu par Kuhn et Braun en 1929 (10) : en irradiant de l'acide α -bromopropionique racémique par de la lumière ultraviolette polarisée circulairement ils décelèrent une rotation de 0,05°. L'année suivante Kuhn et Knopf (11) observèrent des rotations de $-1,04^\circ$ et $+0,78^\circ$ par photodécomposition partielle de l' α -azidopropionate d'éthyle racémique. Il faut souligner que ces premières réactions positives ainsi que celle de Mitchell en 1930 (12) (décomposition photochimique du nitrite d'humulène) et plus tard celle de Berson et Brown en 1955 (13) (photodestruction d'un composé dihydropyridinique) ne sont pas des synthèses asymétriques proprement dites. Les pouvoirs rotatoires observés sont dus à des décompositions asymétriques, un des antipodes constituant le racémique étant décomposé plus facilement par la lumière polarisée circulairement à droite ou à gauche.

En 1933 Karaganis et Drikos (14) observèrent une rotation de $0,2^\circ$ en traitant des radicaux triarylméthyles par du chlore en présence de lumière polarisée circulairement et démontrèrent que la même lumière



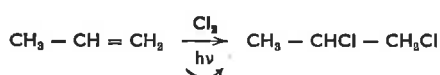
était sans action sur le chlorure racémique.

A la même époque Davis et Heggie (15) obtinrent des rotations de $+0,02^\circ$ à $+0,03^\circ$ à partir du trinitrostilbène et démontrèrent aussi qu'il n'y avait pas de



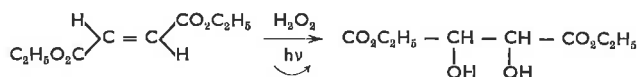
décomposition asymétrique du produit formé.

Betti et Lucchi (16), en faisant réagir le chlore sur le propène obtinrent un dichloropropane ayant un pouvoir rotatoire compris entre $+0,04^\circ$ et $+0,05^\circ$



Un peu plus tard, en 1945, Davis et Ackerman (17)

obtinrent un tartrate d'éthyle, ayant un pouvoir rotatoire de $+0,07^\circ$, en hydroxylant le fumarate d'éthyle par l'eau oxygénée :



On le voit, les rotations obtenues sont toujours très faibles et sont à la limite de l'erreur expérimentale. Comme le note Calvin (18) une seule de ces expériences (celle de Karaganis et Drikos) fait état de rotations opposées selon que l'on utilise de la lumière polarisée circulairement à droite ou à gauche et, encore faut-il ajouter que, dans ce cas la rotation disparaît après une irradiation prolongée.

D'ailleurs diverses tentatives pour reproduire ces résultats se sont révélées vaines. Tout récemment une équipe allemande (19) vient de reprendre sans succès les expériences de Davis et Ackerman d'une part et de Betti et Lucchi d'autre part. Ces auteurs échouèrent en outre avec deux nouvelles réactions : 1) l'addition de carbènes (produits par action de la lumière polarisée circulairement sur des diazoalcanes) sur le triméthyléthylène conduit à des cyclopropanes inactifs; 2) la cyclodimérisation photochimique de la cyclopentène-1 one-3 conduit aussi à un produit inactif. Ces échecs ont conduit les auteurs allemands à intituler leur article : « Les photosynthèses asymétriques absolues sont-elles possibles ? »

Elles le sont ! Tout récemment, et indépendamment, dans les laboratoires des Professeurs Kagan, à Orsay, (20, 21, 22) et Calvin (18), à Berkeley (Californie), viennent d'être réalisées les premières synthèses asymétriques absolues irréfutables. Pour mettre en évidence des synthèses asymétriques à faibles rendements optiques il est avantageux de préparer des produits ayant un pouvoir rotatoire spécifique très élevé de façon à pouvoir lire une rotation nette au polarimètre. C'est ce qu'ont fait les auteurs précédents en choisissant de préparer des hélicènes dont le pouvoir rotatoire spécifique est de plusieurs milliers de degrés (3750° pour l'hexahélicène); ils ont ainsi observé des rotations spécifiques importantes bien que le rendement optique de la réaction ne dépasse vraisemblablement pas 0,2 %.

La synthèse consiste à photocycliser des diaryl-1,2 éthylènes en dihydrohélicènes en présence d'oxydants tels que l'iode ou l'oxygène. Par exemple deux synthèses de l'hexahélicène ont été étudiées, par Kagan et ses collaborateurs (19), suivant le schéma de la figure 1.

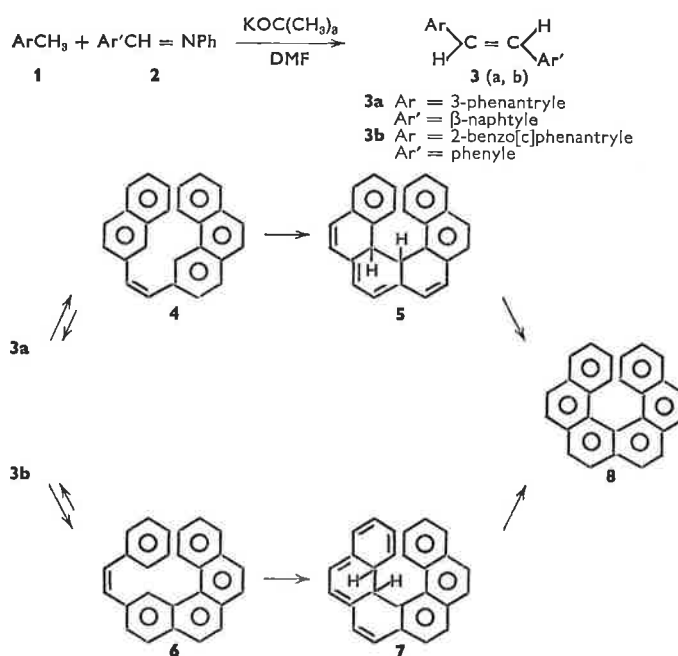


Figure 1. Synthèse asymétrique de l'hexahélicène.

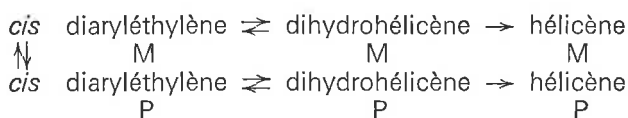
Les résultats sont les suivants :

Irradiation avec de la lumière polarisée circulairement à droite	Irradiation avec de la lumière polarisée circulairement à gauche
<p>3a</p> <p>$[\alpha]_{589}^{23} = -7,5 \pm 0,3$ $[\alpha]_{436}^{23} = -30,0 \pm 3$ (C = 2,08, CHCl₃)</p> <p>3b</p> <p>$[\alpha]_{589}^{23} = -1,8 \pm 0,4$ $[\alpha]_{436}^{23} = -7,6 \pm 0,4$ (C = 1,29, CHCl₃)</p>	<p>3a</p> <p>$[\alpha]_{589}^{23} = +7,9 \pm 0,6$ $[\alpha]_{436}^{23} = +30,5 \pm 0,9$ (C = 0,77, CHCl₃)</p> <p>3b</p> <p>$[\alpha]_{589}^{23} = +1,9 \pm 0,5$ $[\alpha]_{436}^{23} = -8,4 \pm 0,5$ (C = 0,99, CHCl₃)</p>

Les rotations spécifiques sont opposées et de valeurs absolues sensiblement égales selon que l'on opère avec de la lumière polarisée à droite ou à gauche. Les auteurs ont en outre montré que la destruction asymétrique de l'hexahélicène racémique n'était pas très importante et surtout qu'elle conduisait à des rotations opposées à celles observées lors de la synthèse asymétrique. Autrement dit, cette destruction a lieu lors de la synthèse mais elle ne concourt qu'à en diminuer le rendement optique.

Les hepta, octa et nonahélicène ont été synthétisés de la même façon et ont conduit à des pouvoirs rotatoires encore beaucoup plus grands : $[\alpha]_{589}^{23} = +20,2 \pm 1^\circ$ (C = 1,12, chloroforme) pour l'octahélicène et $[\alpha]_{589}^{23} = 30,4 \pm 1,5^\circ$ (C = 0,65, chloroforme) pour le nonahélicène.

Compte tenu des différentes données expérimentales le mécanisme le plus probable peut être schématisé ainsi (21) :



Par suite de contraintes stériques les diaryléthylènes *cis* ne sont pas plans et constituent donc un mélange racémique très labile de conformères antipodes de configurations absolues P et M. Lorsqu'il est irradié par de la lumière de longueur d'onde convenable, polarisée circulairement, un énantiomère peut se photocycliser plus rapidement que l'autre et donner naissance à un hélicène optiquement actif. Ceci suppose évidemment que la racémisation du précurseur *cis* soit beaucoup plus rapide que sa cyclisation.

Revenons à l'origine du pouvoir rotatoire sur la terre. Les synthèses asymétriques absolues au moyen de la lumière polarisée circulairement sont donc possibles; le problème n'est pas résolu pour autant car on doit alors se demander : « Quelle est l'origine, dans la nature, de la lumière polarisée circulairement ? » Cette question n'a toujours pas reçu de réponse satisfaisante. Certains l'ont attribuée à la nature dissymétrique de la matière elle-même; par contre, tout récemment, d'autres l'ont reliée à l'asymétrie du système planétaire.

Non-conservation de la parité

Le principe de la conservation de la parité stipule que les lois de la nature sont invariantes dans l'espace c'est-à-dire que l'image dans un miroir d'une suite d'événements est aussi une suite d'événements; en d'autres termes cela signifie que les interactions entre particules sont dépourvues de tendances droite et gauche. Or en 1956 un phénomène troublant de la physique nucléaire

conduisit Lee et Yang (23) à remettre en cause ce principe admis jusqu'alors par tous les physiciens; en fait c'est l'expérience décisive de Wu et ses collaborateurs (24) qui démontra qu'il était bien mis en échec. Ils polarisèrent fortement un échantillon de cobalt radioactif en le plaçant à 0,01 °K dans un champ magnétique intense; si la parité était conservée les électrons du rayonnement β émergents auraient dû se répartir symétriquement autour du noyau. En fait Wu et ses collaborateurs observèrent que la plupart des électrons émergeaient dans la direction opposée à celle du spin nucléaire c'est-à-dire qu'ils étaient polarisés.

La parité n'est donc pas conservée dans les interactions faibles, autrement dit la matière est fondamentalement dissymétrique. Cette découverte inattendue fit sensation et valut le prix Nobel à Lee et Yang.

Par la suite beaucoup d'autres expériences démontrèrent la polarisation longitudinale du rayonnement β provenant des éléments radioactifs et des rayons cosmiques. De plus lors de leur ralentissement, les électrons du rayonnement β perdent de l'énergie en émettant un rayonnement γ appelé « Bremsstrahlung » c'est-à-dire rayonnement de freinage. Fait important, ce rayonnement est polarisé circulairement. Bien qu'il s'agisse d'une polarisation de très faible ellipticité voici donc une source naturelle de photons polarisés circulairement. Pourquoi ne serait-elle pas à l'origine du pouvoir rotatoire des substances naturelles ?

Dès 1959, dans une revue intitulée : « Asymétrie : la non-conservation de la parité et l'activité optique » Ulbricht (25) faisait le rapprochement entre l'asymétrie au niveau des particules élémentaires et l'asymétrie au niveau moléculaire. Cela le conduisit à se poser la question suivante : « L'activité optique peut-elle être produite par le rayonnement polarisé β ? » Avec Vester (26) il montra que les deux types d'asymétrie pouvaient, sans aucun doute, être reliés théoriquement mais que cela ne signifiait en aucune manière qu'une telle relation existât nécessairement dans la nature. Pour résoudre expérimentalement le problème ils tentèrent d'induire une activité optique en irradiant différents mélanges réactionnels par un rayonnement β provenant de différentes sources. Outre le rayonnement de freinage, que nous avons rencontré plus haut, les auteurs envisagèrent plusieurs autres mécanismes susceptibles de produire l'activité optique à partir du rayonnement β . Malheureusement ils n'obtinrent aucun résultat significatif.

Par contre l'expérience décrite par Garay (27), en 1968, est très intéressante bien qu'il s'agisse en fait d'une destruction asymétrique. En exposant séparément des solutions alcalines de D et L thyrosine au rayonnement de freinage issu de particules β de strontium radioactif il constata que la D-thyrosine était détruite plus rapidement que la L-thyrosine. Garay avait choisi ces solutions alcalines car on peut y suivre spectroscopiquement, très facilement, la lente décomposition de la thyrosine. Des expériences témoins se révélèrent négatives si bien que ses résultats ne semblent pouvoir être mis en doute. On peut seulement regretter qu'il n'ait pas opéré sur un mélange racémique car alors l'apparition d'un pouvoir rotatoire aurait été plus concluante. Il aurait aussi été intéressant d'opérer sur d'autres amino-acides pour voir si l'isomère D était toujours détruit préférentiellement : la relation avec la configuration L des acides aminés naturels aurait pu alors être très nette.

Quoi qu'il en soit cette expérience est particulièrement intéressante et Garay affirme : « Si des substances racémiques se trouvaient sur la terre avant l'apparition de la vie, le rayonnement β joua probablement un rôle dans la sélection des isomères de la série L en causant une décomposition asymétrique. »

Asymétrie du système planétaire

On peut aussi penser que le système planétaire est la source de la lumière polarisée circulairement. La polarisation circulaire a en effet été mise en évidence dans la lumière diffusée par Jupiter, les nuits du 31 mars, 11, 20 et 21 avril 1971 par Kemp et ses collaborateurs (28, 29). C'était la première fois qu'une telle détection était réalisée dans le visible. Les auteurs ont décelé un effet polaire c'est-à-dire que les deux hémisphères ont des polarisations circulaires de signes opposés Q_N et Q_S avec $|Q_N| \simeq 2 |Q_S|$ si bien que l'ensemble de la planète présente une polarisation Q_0 . Depuis le même phénomène a été observé dans la lumière diffusée par Mars, Vénus, Mercure et aussi par la Lune. Cette polarisation serait due à des phénomènes de diffusion sur des surfaces gazeuses ou minérales.

A la même époque Mortberg (30) publia un article dans lequel il traite d'une possible relation entre l'asymétrie d'un système planétaire et l'asymétrie moléculaire. On sait qu'un champ magnétique dévie le plan de polarisation de la lumière qui traverse le milieu soumis à ce champ. C'est l'effet Faraday. La rotation R est donnée par la formule $R = V.L.H \cos \varphi$, V étant la constante de Verdet caractéristique du milieu pour une température et une longueur d'onde données, H la force du champ magnétique, L la distance traversée par le rayon lumineux, φ l'angle entre les lignes de force du champ magnétique et la direction de propagation de la lumière. Un rayon lumineux polarisé dans un plan se décomposant en deux rayons lumineux identiques, R_G et R_D , polarisés circulairement, l'un à droite, l'autre à gauche, la rotation précédente est due à une différence de vitesse de ces deux rayons c'est-à-dire à la différence entre les indices de réfraction N_G et N_D du milieu pour chacun de ces rayons. D'autre part considérons un rayon lumineux traversant un milieu constitué par des couches d'indices de réfraction différents, l'atmosphère par exemple. A chaque passage d'une frontière la lumière est diffractée. Superposons les deux phénomènes : le champ magnétique non perpendiculaire à la direction de propagation, associé à la diffraction, conduit à une séparation des rayons polarisés circulairement à droite et à gauche, puisque, sous l'influence de ce champ, le milieu a des indices de réfraction différents pour chacun de ces rayons (fig. 2 *).

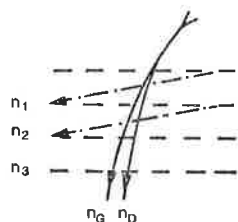


Figure 2. Séparation de la lumière polarisée sous l'influence d'un champ magnétique.

Les rayons lumineux sont représentés par les flèches continues. Le champ magnétique est représenté par les flèches en pointillés. n_1, n_2, n_3, \dots les indices de réfraction des différentes couches. n_D, n_G indices de réfraction du milieu pour les rayons polarisés circulairement à droite et à gauche.

Tout ceci peut s'appliquer au système formé par une planète sphérique qui tourne autour d'un corps central émettant de la lumière, le soleil par exemple. La planète possède une atmosphère dont la densité croît au fur et à mesure que l'on s'approche de son centre; il en est donc de même pour l'indice de réfraction. Elle possède aussi un axe de rotation et un champ magnétique dont l'axe coïncide avec celui-ci. Mortberg montre que ce système permet de concevoir un enrichissement en lumière polarisée circulairement dans un sens sur l'ensemble d'une planète car une grosse quantité de lumière polarisée

circulairement est moins réfractée et se perd dans l'espace. Il faut cependant que l'orbite de la planète autour du soleil soit elliptique et que son plan équatorial fasse un certain angle avec le plan de l'orbite. L'amplitude de tels effets est difficile à estimer et est sans aucun doute petite sur notre terre. En effet la constante de Verdet est faible, l'atmosphère est peu épaisse, le gradient d'indices, le champ magnétique, l'angle entre le plan équatorial et l'elliptique et surtout l'excentricité de l'orbite sont faibles. Mais il y a des millions d'années la situation était, peut-être, tout à fait différente.

En fait, quelle que soit l'origine de la lumière polarisée circulairement, la principale objection que l'on puisse faire réside dans la faiblesse des résultats expérimentaux obtenus au laboratoire. Rappelons que le rendement optique des synthèses absolues obtenues par Kagan et ses collaborateurs sont de l'ordre de 0,02 %. Au laboratoire les essais sont pourtant réalisés en irradiant, avec une lumière de forte ellipticité, des solutions beaucoup plus concentrées qu'elles ne l'étaient vraisemblablement au moment où la vie s'est organisée sur la terre.

Induction asymétrique par le quartz

Le quartz et les cristaux naturels asymétriques auraient-ils pu induire la synthèse asymétrique de molécules organiques ? Cette possibilité a fait l'objet de beaucoup d'investigations. Les nombreux résultats expérimentaux souvent peu probants contenus dans la littérature ont été récemment réexaminés par M^{me} et M. Amaraglio et M. Duval à Nancy (31, 32). Ils ont acquis « la conviction que les mesures des auteurs précédents n'étaient ni suffisamment précises ni analysées avec un esprit suffisamment critique ». Toutes les rotations mesurées sont du même ordre de grandeur et toujours à la limite de sensibilité des appareils quand elles ne sont pas comprises dans leur domaine d'incertitude. Certains résultats sont même contradictoires ou invraisemblables; de nombreuses mesures ont sans doute été faussées par un phénomène parasite de biréfringence ou de dichroïsme dû à de fines particules de quartz en suspension dans le liquide observé au polarimètre. Mais, même si les résultats expérimentaux avaient été positifs, il resterait à expliquer la configuration absolue unique de la plupart des substances naturelles optiquement actives. En effet, après plusieurs controverses, il semble maintenant établi que les deux formes de quartz sont à peu près également abondantes sur la terre.

Nous venons de passer en revue quelques hypothèses qui ont été émises pour expliquer l'apparition des substances optiquement actives par synthèse asymétrique. Nous l'avons vu, les résultats obtenus au laboratoire sont toujours très faibles et même parfois négatifs si bien qu'aucune n'est encore irréfutable : le problème de l'apparition de l'activité optique sur la terre reste entier. Voyons donc maintenant les données expérimentales en faveur d'un dédoublement naturel des mélanges racémiques. Comme nous allons le voir il est difficile dans ce domaine de dissocier les problèmes de dédoublement proprement dits de ceux du développement de l'activité optique.

Apparition de l'activité optique à partir de mélanges racémiques

Dédoublements spontanés

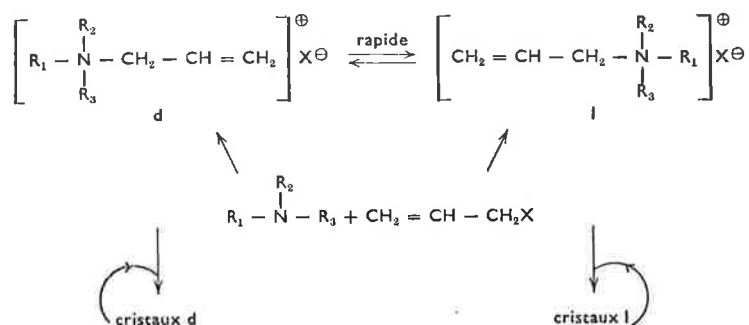
La cristallisation spontanée d'un des énantiomères de mélanges racémiques a souvent été invoquée pour expliquer l'apparition de l'activité optique sur la terre mais cette hypothèse est loin de recueillir tous les suffrages. De

* Cette figure est extraite du livre de M. Calvin, « Chemical Evolution », Clarendon Press, Oxford, 1969, page 151.

nombreux dédoublements spontanés sont décrits dans la littérature mais il faut être très prudent avant de les accepter tant les risques de contamination par des germes présents dans l'atmosphère du laboratoire sont grands. En fait la plupart de ces dédoublements n'ont de spontané que le nom.

Par exemple l'expérience d'Ostromisslensky (33) a longtemps paru étonnante. Cet auteur a montré que l'asparagine racémique se dédoublait spontanément quand on ajoutait à sa solution quelques cristaux de glycine, acide aminé non chiral. Or maintenant on sait que la glycine peut donner une structure cristalline dissymétrique semblable à celle du quartz : l'expérience d'Ostromisslensky n'est donc, sans aucun doute, qu'un dédoublement classique par ensemencement.

Havinga (34) a décrit une série d'expériences qui ont eu un grand retentissement. Considérons le système représenté sur la figure 3 :



La nucléation lente est suivie d'une cristallisation rapide catalysée par les premiers cristaux.

Figure 3. Un exemple d'autocatalyse stéréospécifique *.

Le sel d'ammonium quaternaire asymétrique (l'azote porte quatre substituants différents) donne lieu à une dissociation rapide et réversible en amine tertiaire et en halogénure d'allyle. Cette dissociation permet le passage de la forme *d* à la forme *l* et vice-versa. Lorsque les conditions sont telles que la cristallisation débute lentement, les formes *d* et *l* ne cristallisent pas ensemble : si le premier cristal qui se forme est un cristal *d* tout le produit cristallise ensuite sous la forme *d* par déplacement de l'équilibre. Par contre si le premier cristal est *l* tout cristallise sous la forme *l*. Le premier germe est le catalyseur de sa propre cristallisation : c'est une autocatalyse stéréospécifique. Bien entendu des cristallisations indépendantes doivent donner tantôt des cristaux *d*, tantôt des cristaux *l* avec une égale probabilité.

Havinga a utilisé l'iodométhylate de la phénylméthyléthylamine et le chloroforme comme solvant. Des solutions du sel racémique sursaturées, abandonnées dans des tubes scellés cristallisent spontanément : les cristaux sont optiquement actifs alors que la solution ne l'est pratiquement pas. Cela confirmerait le schéma théorique précédent si, sur quatorze essais, Havinga n'obtenait pas douze fois des cristaux dextrogyres et jamais de cristaux lévogyres alors que la manière dont les expériences ont été conduites semblent exclure la présence de germes.

Dans d'autres expériences Havinga prit des précautions spéciales ; en les filtrant très soigneusement sur des verres frittés il obtint des solutions sursaturées cristallisant très difficilement : deux échantillons abandonnés en tubes scellés à 0° pendant un an ne recristallisèrent pas. Il est nécessaire d'induire la cristallisation en refroidissant brusquement mais alors très souvent les deux antipodes cristallisent ensemble du fait de la présence de nombreux noyaux de cristallisation. Cependant dans ces conditions, quand on réussit à avoir un seul énantiomère, il est tantôt droit, tantôt gauche. Ainsi sur sept essais, trois ont donné

des cristaux racémiques, deux des cristaux dextrogyres $[\alpha]_D = +0,2$ et $[\alpha]_D = +0,7$ et deux des cristaux lévogyres : $[\alpha]_D = -3,0$ et $[\alpha]_D = -0,5$. Ici il s'agit vraisemblablement d'un véritable dédoublement spontané alors que dans les premiers essais il s'agissait de dédoublements par ensemencement par une substance chirale se trouvant dans l'atmosphère. L'explication retenue par maints commentateurs est la contamination par des biopolymères microscopiques doués de chiralité.

Cette hypothèse se trouve renforcée par les récentes expériences de Pincock et ses collaborateurs (35) sur le dédoublement spontané du binaphtyl-1,1. Les énantiomères du binaphtyle s'équilibrent très rapidement en phase liquide et permettent, comme dans l'exemple étudié par Havinga, une sélection autocatalytique d'un énantiomère du mélange racémique. Si on touche en un point, avec de la neige carbonique, une ampoule scellée contenant du binaphtyle en surfusion on amorce la cristallisation. Aucun agent dissymétrique n'intervenant dans le déclenchement de la cristallisation on a une chance sur deux de former un cristal d'un énantiomère plutôt que de l'autre. C'est ce qu'a vérifié Pincock en opérant sur 200 échantillons en surfusion à 150°. Le binaphtyle recueilli est toujours optiquement actif ; son pouvoir rotatoire varie entre -218° et $+206^\circ$ (le pouvoir rotatoire du binaphtyle pur est $\alpha_D = \pm 245^\circ$) mais les échantillons de faible pureté optique sont les plus nombreux. La preuve irréfutable de l'égalité des probabilités d'obtenir les énantiomères droit et gauche réside dans la symétrie de la distribution : sur 200 échantillons 95 sont dextrogyres et 105 lévogyres ; la différence est insignifiante et la valeur moyenne du pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = +0,14^\circ$.

Mais fait remarquable, la présence de petites quantités de substances optiquement actives modifie totalement cette distribution. Ainsi la présence de 5 % d'acide mandélique dextrogyre dans le binaphtyle entraîne la cristallisation de binaphtyle dextrogyre dans 18 cas sur 19. Inversement la présence de 5 % d'acide mandélique lévogyre provoque la cristallisation de binaphtyle lévogyre dans 17 cas sur 17.

Germes	Acide aspartique dédoublé			
	Config.	$[\alpha]_D$ (6 N HCl)	Pureté optique (%)	
P.C.	1	L	+ 5.3	22
	2	L	+ 3.6	15
	3	L	+ 4.0	16
F.W.B.	1	L	+ 3.8	15
	2	L	+ 4.9	20
	3	L	+ 1.8	7
Quartz /	1	L	+ 5.8	24
	2	L	+ 5.5	22
	3	L	+ 4.3	17
Quartz <i>d</i>	1	L	+ 5.6	23
	2	L	+ 5.4	22
	3	L	+ 3.3	13
Quartz amorphe	1	L	+ 2.0	8
	2	L	+ 3.3	13
	3	L	+ 3.3	13
Aucun germe	1	L	+ 3.8	15
	2	L	+ 4.3	17
	3	L	+ 4.2	17
	4	L	+ 3.2	13
	5	L	+ 9.4	38
	6	L	+ 9.6	39

P.C. : sable de la plage de Panama City, Floride.

F.W.B. : sable de la plage de Fort Walton Beach, Floride.

Figure 4. Dédoublément du complexe cuivrique de l'acide aspartique DL (35).

Il est donc clair que la configuration absolue de l'acide mandélique, présent en tant qu'impureté, contrôle entièrement celle du binaphtyle obtenu.

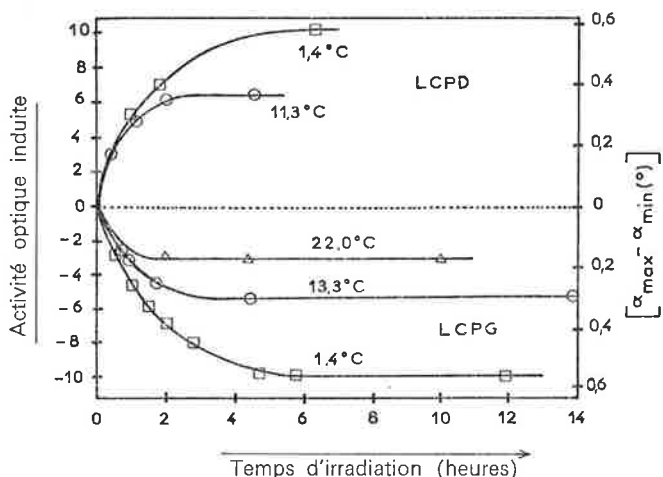
Ces données nouvelles éclairent aussi quelques autres expériences. Par exemple, Harada (36) a obtenu, à Miami (Floride), le dédoublement de l'acide aspartique DL, sous forme de son complexe de cuivre, en ajoutant à la solution de la poudre de quartz. Mais, curieusement, il obtient toujours une cristallisation d'acide aspartique dextrogyre selon qu'il emploie du quartz droit ou du quartz gauche ou bien encore du sable provenant de différentes régions. Il en est de même quand il emploie du quartz amorphe ou enfin quand il n'ensemence pas du tout (fig. 4). Harada a même fait refaire ces expériences au Japon; le signe du pouvoir rotatoire de l'acide isolé est encore le même que ce soit à l'université d'Osaka ou bien à celle de Shinshu.

Il est vraisemblable que le prétendu ensemencement se traduit par l'addition de ces biopolymères microscopiques dont on a parlé plus haut. S'il en est ainsi, on arrive à une situation curieuse : en voulant expliquer l'apparition du pouvoir rotatoire dans les matières vivantes par des cristallisations spontanées on arrive à la conclusion inverse c'est-à-dire que ce sont ces cristallisations qui se font en réalité grâce à des substances d'origine vivante.

Photodédoublement. Photodestruction

Nous avons déjà rencontré deux types de réaction susceptibles d'avoir lieu sous l'action de la lumière polarisée circulairement : la photodestruction [expérience de Khun (11) par exemple] et la photosynthèse asymétrique [travaux de Kagan et Calvin (20, 18)]. Un troisième type de réaction vient d'être récemment décrit par Stevenson et Verdick (37) : il s'agit d'un photodédoublement.

En irradiant des solutions aqueuses racémiques de trioxalatochromate avec de la lumière polarisée circulairement à 546 nanomètres ils observent une induction de l'activité optique. A la différence des expériences de photodestruction de racémiques, citées au début de cet article, où l'activité optique induite disparaît quand on prolonge l'irradiation, ici on atteint un équilibre.



LCPD : lumière circulaire polarisée à droite.
LCPG : lumière circulaire polarisée à gauche.

Figure 5. Photodédoublement du trioxalatochromate III, $2,6 \times 10^{-2}$ M à 546 nm (37).

Il y a induction photolytique parce que chacun des énantiomères du mélange racémique possède un dichroïsme circulaire $\epsilon_L - \epsilon_R$ égal mais de signe opposé; par conséquent les vitesses d'absorption de la lumière polarisée circulairement sont différentes pour les deux antipodes. Cela se traduit par une réaction photochimique

quand on irradie le mélange racémique à une longueur d'onde convenable; habituellement c'est une photodestruction préférentielle mais si la seule réaction photochimique est la transformation d'un des énantiomères en son antipode cela se traduit par un dédoublement partiel que les auteurs ont appelé photodédoublement.

L'équilibre est déterminé par la compétition entre la racémisation thermique et le photodédoublement. Remarquons à nouveau qu'au cours d'une photodestruction asymétrique il y a apparition momentanée du pouvoir rotatoire alors que dans un photodédoublement il y a conservation de l'activité optique induite quand on prolonge l'irradiation.

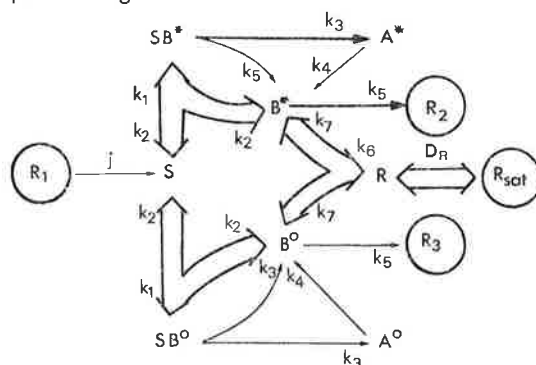
Il est évident que l'on peut imaginer la participation de tels phénomènes à l'apparition de l'activité optique sur la terre dès que l'on a trouvé une origine à la lumière polarisée circulairement.

Un modèle théorique

En 1932 Mills (38) notait que la définition d'un mélange racémique comme étant un mélange d'énantiomères L et D en quantités égales était purement formelle. Statistiquement, quand une réaction donne un couple d'énantiomères à partir de réactifs symétriques, il y a une probabilité non négligeable pour que ceux-ci se forment en quantités légèrement inégales. Cette inégalité n'est pas visible car nos moyens d'investigations sont trop faibles mais elle existe et, si l'on en croit le modèle théorique récemment publié par Seelig (39), elle pourrait bien être l'origine de substances optiquement actives.

Cet auteur montre en effet que dans un système bien choisi on peut concevoir des réactions qui, au bout d'un certain temps, rendent largement prédominant un antipode qui, au départ, présentait une prédominance infime. Bien qu'il soit abstrait, le système choisi par l'auteur est entièrement réalisable et fait appel à des types de réactions connues; par ailleurs il est entièrement symétrique en ce qui concerne les vitesses de réaction des deux antipodes. Les concentrations initiales des énantiomères sont égales exceptée une prédominance infime de l'un d'eux due au hasard ou à un très léger environnement asymétrique. Le système doit en outre mettre en jeu un processus autocatalytique et les produits finaux doivent présenter une inhibition mutuelle, au moins partielle, qui peut se traduire par exemple par la précipitation du mélange racémique.

La figure 6 représente schématiquement le modèle étudié par Seelig.



R_1, R_2, R_3 sont des réservoirs.
 R_{sat} est la concentration de la solution saturée de racémique.
 A^* et A°, B^* et B° sont des énantiomères.

Figure 6. Modèle théorique de Seelig (38).

Considérons une substance inactive S délivrée à une vitesse constante j par un réservoir R_1 pouvant être dans la réalité soit une réaction chimique régulière soit une membrane *.

* Si A^* est une substance optiquement active, A° est son antipode sans préjuger de la valeur des pouvoirs rotatoires.

Grâce à l'action catalytique d'une substance B* chirale elle donne un produit A* qui redonne lui-même, par une réaction chimique, la substance B*. Après leur formation les substances B* et B° sont stockées dans des réservoirs R₂ et R₃. Elles peuvent aussi former un racémique R qui est éliminé; on sait en effet qu'un racémique peut avoir une solubilité très différente de celle de ses composants.

Nous n'insisterons pas plus sur ce schéma qui peut sembler, à priori, compliqué. Disons simplement que l'auteur met ce système en équations, en appliquant les lois classiques de la cinétique, et le résout en utilisant un ordinateur. Le modèle étant théorique Seelig se fixe des paramètres arbitraires et utilise une unité de temps

caractérisé par la production de quantités égales d'antipodes, serait instable et évoluerait spontanément vers l'un des deux états d'équilibres asymétriques équivalents : ce sont exactement les conclusions de Seelig.

En fait Decker et Seelig (42) reconnaissent n'avoir que redécouvert, indépendamment, une idée émise par Franck (43) dès 1953, à savoir, la possibilité d'une origine spontanée de l'asymétrie par inhibition réciproque de deux autocatalyseurs réagissant compétitivement sur un même substrat.

Nous avons envisagé la plupart des phénomènes susceptibles d'avoir fait apparaître de l'activité optique sur la terre : lumière polarisée (photodestruction,

	[S]	[A*]	[A°]	[B*]	[B°]	[SB*]	[SB°]	[R]	
t = 0	2.5	2.5	2.5	1.0000000001	1	2.5	2.5	2.5	
16 ≤ t ≤ 112	1.3763	1 *	1	0.72656	*	0.72656	1 *	1	2.5027
t ≥ 276	1	1.7071	0.29289	1.7071	0.29289	1.7071	0.29289	2.5	j = 2

Figure 7. (38) Concentrations des différents constituants du modèle théorique de Seelig, calculées par l'ordinateur à partir de paramètres arbitraires.

* En réalité l'ordinateur commence à déceler un excès infime des quantités * sur les quantités °.

quelconque. Au temps t = 0 le système est parfaitement symétrique exceptée une différence de 10⁻¹⁰ entre B* et B° : c'est la plus petite différence compatible avec l'ordinateur utilisé. Le tableau ci-dessus montre qu'au bout d'un certain temps, compris entre 16 et 112, le système n'a pas évolué, mais si on attend suffisamment longtemps

(t = 276) on arrive à un rapport $\frac{A^*}{A^\circ}$ de 5,83. En

choisissant j = 3 au lieu de j = 2 ce rapport atteint même 15,94 ce qui correspond à la pureté optique remarquable de 94 %.

Les auteurs montrent que le système racémique est parfaitement instable et qu'il bascule forcément d'un côté ou de l'autre. Fait à noter, le système théorique est comme tout système vivant continuellement traversé par un courant : il y a arrivée constante de produit avec soit stockage, soit départ d'une certaine quantité. Le calcul montre que cette condition est indispensable pour qu'il y ait augmentation de la quantité de substance chirale. Au contraire, dans un second article (40) beaucoup plus détaillé et complexe, les auteurs affinent leur calcul et montrent qu'un système en circuit fermé finit par se racémiser complètement.

En résumé, le schéma de Seelig démontre qu'il est possible qu'un excès extraordinairement petit, d'un énantiomère sur l'autre, aille en s'accroissant sans cesse jusqu'à arriver à une pureté optique très grande. Si l'on admet que la vie a pu démarrer en un seul point, ce schéma montre en outre que le choix entre la vie (acides aminés D, sucres L...) et « l'antivie » (acides aminés L, sucres D...) a pu résulter du hasard.

Tout récemment (Janvier 1973), Decker (41) vient de publier un modèle analogue mais moins compliqué. Deux substances B₁ et B₂ antipodes réagissent avec une substance A, délivrée régulièrement, en catalysant leur propre formation. Comme Seelig, Decker imagine, en plus, une seconde réaction grâce à laquelle les deux autocatalyseurs se détruisent mutuellement. Des quantités équimoléculaires d'autocatalyseurs se neutralisent donc mais tout excès local continue à se multiplier par autocatalyse et la différence ne peut plus que s'accroître.

Selon Decker, dans un système ouvert, l'état symétrique

photodédoublement, photosynthèse asymétrique), dédoublements spontanés et même possibilité d'enrichissement à partir de l'infime excès nécessairement présent à l'échelle moléculaire dans un mélange racémique. On peut donc imaginer qu'à un moment donné il y ait eu en un point (ou en certains points) de la terre une certaine activité optique, même très faible. Peut-on, et comment, envisager, d'une manière pratique, son développement ?

Propagation du pouvoir rotatoire

Possibilité d'une sélection

Dès 1935 Langebeck (44) suggérait qu'un monde racémique serait thermodynamiquement instable et que toute disproportion entre les énantiomorphes ne ferait nécessairement que s'accroître à la suite d'une sorte de sélection darwinienne. Dans cette perspective toute forme d'activité optique, si faible soit-elle, n'a pu que se développer au cours de l'évolution. Cette hypothèse est séduisante d'autant plus qu'elle peut maintenant s'expliquer par des considérations stéréochimiques et qu'elle semble être confirmée par maintes observations expérimentales.

Dès qu'une molécule optiquement active participe à une réaction, des effets stériques importants sont mis en jeu; sur ce principe sont basées de nombreuses synthèses asymétriques réalisées au laboratoire (45). Par exemple on sait depuis longtemps que le (—) menthol réagit plus vite avec l'acide (+) mandélique qu'avec l'acide (—) mandélique. Il est facile d'imaginer que si l'on faisait réagir un des mandélates de menthyle ainsi obtenu sur une autre molécule chirale les effets stériques seraient encore plus importants. On peut considérer les molécules encore plus complexes comme des entités tridimensionnelles possédant une forme bien définie. Pour que de telles molécules réagissent entre elles, elles doivent s'orienter mutuellement de façon que le groupe fonctionnel actif de l'une soit dans la bonne position pour réagir avec le groupe correspondant de l'autre : elles doivent s'accorder comme la clé et la serrure correspondante. C'est pourquoi une molécule complexe A chirale pourra réagir avec la

molécule (—) B mais pas avec (+) B. Si A est amenée à réagir avec (±) B il y aura une sélection et ceci s'observera à tous les stades de la biosynthèse.

Plusieurs expériences corroborent cette théorie. Par exemple Allen et Gillard (46) ont montré que les dipeptides se combinaient très facilement à l'ion hydroxy-aquobiséthylènediamine-cobalt III **A** racémique pour donner le complexe **B** suivant le schéma de la figure 8 :

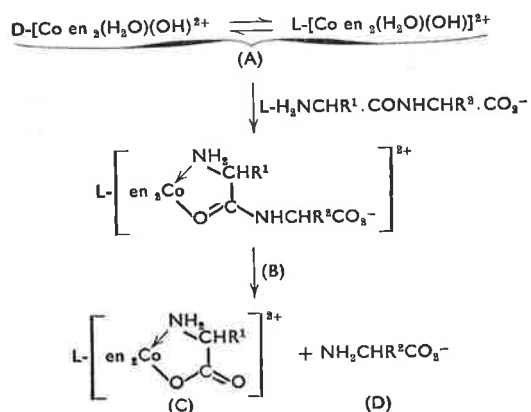
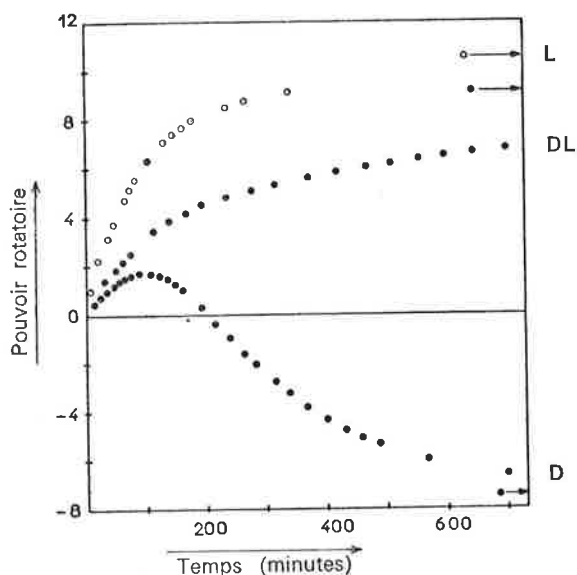


Figure 8.

Le complexe **B** s'hydrolyse pour donner **C** et **D**; c'est le résidu possédant le groupe aminé libre qui reste fixé sur le cobalt dans le complexe **C**. D'autre part la réaction avec **A** d'un peptide, dont le résidu possédant le groupe aminé libre est de configuration L, conduit préférentiellement à un complexe **B** de configuration L autour du cobalt et ceci quelle que soit la configuration de l'autre résidu. Il y a donc sélection d'un seul énantiomère du mélange racémique de départ; ce phénomène est possible parce que l'équilibration de **A** est beaucoup plus rapide que sa combinaison avec le dipeptide.

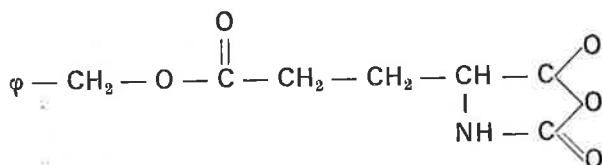
On peut aisément imaginer la réaction inverse, c'est-à-dire



Polymérisation initiée par des quantités aliquotes de polymère L. Concentration initiale en anhydride : 2 % dans le dioxane. Longueur du tube polarimétrique = 20 cm.

$[\alpha]_D$ de l'anhydride L = -16°.
 $[\alpha]_D$ du polypeptide L = +10°.

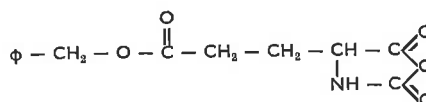
Figure 9. (47) Variation du pouvoir rotatoire au cours de la polymérisation de



L, DL, D.

la réaction d'un composé minéral optiquement actif sur un mélange racémique de protéines; dans ce cas c'est une protéine optiquement active qui serait sélectionnée à partir du mélange racémique.

On rencontre un autre exemple de sélection dans les travaux de Doty et ses collaborateurs (47) sur la polymérisation des anhydrides de Leuchs (anhydrides d' α -aminoacides N-carboxylés). Ces auteurs ont suivi au polarimètre la polymérisation de l'anhydride du monoester benzylique des acides N-carboxy glutamique L, DL et D,



polymérisation initiée à chaque fois par des quantités identiques de polymère L. Ils obtinrent les courbes suivantes qui prouvent nettement que la forme L se polymérise la plus rapidement.

Dans un autre article (48) ils montrent que l'addition d'un acide aminé D à un polypeptide dérivant d'acides aminés L affecte considérablement la forme de l'hélice α . Autrement dit, les structures composées d'acides aminés L, seuls, sont thermodynamiquement plus stables que celles contenant des acides D et L. L'origine de ce phénomène est d'ordre stérique, les résidus de même configuration s'accommodant plus facilement de la forme du squelette peptidique.

Par ailleurs, la structure en hélice α semble jouer un rôle particulier dans les phénomènes vitaux puisqu'on la retrouve dans les acides RNA et DNA ainsi que dans les polymères de carbohydrates et les phénomènes de sélection décrits précédemment se retrouvent vraisemblablement dans ces derniers cas.

L'activité optique n'est donc pas un cadeau du monde minéral, c'est le résultat d'une sélection caractéristique du monde vivant. Une protéine classique contenant seulement trois cents acides aminés chiraux peut exister sous 2^{300} soit 10^{90} formes stéréoisomériques. On se rend compte de l'énormité de ces nombres quand on considère qu'un échantillon contenant juste une molécule de chacune des formes aurait une masse qui dépasserait 10^{60} tonnes. Rappelons que la masse de la terre n'est que d'environ 6×10^{21} tonnes ! On imagine ainsi facilement à quel point l'efficacité de tout organisme serait réduite si les deux formes énantiomériques des acides aminés étaient présentes dans sa structure (49).

Propagation par dédoublement

Le dédoublement des composés organiques par ensemencement a évidemment pu jouer un rôle important dans la propagation du pouvoir rotatoire. Une revue publiée par Secor (50), il y a quelques années, faisait le point dans ce domaine. Depuis de nombreux autres cas de dédoublement par ensemencement ont été rapportés dans la littérature.

Les travaux d'Harada (51, 52) sont particulièrement intéressants. En ensemencant des solutions aqueuses sursaturées d'aminoacides, contenant en outre 20 à 45 % de formiate d'ammonium, par quelques cristaux d'énantiomères L ou D pur il réussit à séparer chacun des énantiomères avec une pureté optique toujours supérieure à 90 %. Le rôle du formiate de sodium est sans doute : 1) de stabiliser la solution sursaturée, 2) de diminuer la vitesse de cristallisation, 3) de diminuer l'attraction entre les molécules L et D c'est-à-dire de réduire leur tendance à former un racémique vrai. Ces dédoublements sont intéressants dans le contexte de la formation de composés organiques optiquement actifs dans

les systèmes prébiologiques. On estime en effet qu'avant l'apparition de la vie beaucoup de composés organiques s'accumulèrent dans des lagons où certains d'entre eux cristallisèrent. Cette cristallisation a très bien pu s'accompagner d'un dédoublement des composés racémiques d'autant plus que le formiate d'ammonium est considéré comme un des composés les plus abondants de la terre « primitive ». Évidemment il reste le problème des germes optiquement actifs mais dans la première partie de cet article nous avons vu tous les phénomènes qui ont pu les créer; ces germes peuvent être très divers puisque Harada (53) a montré que des biopolymères tels que la laine ou le coton suffisaient à induire le dédoublement des acides aminés.

Propagation par catalyse

Un autre problème important vient d'être mis en évidence par Jackson (54, 55). Il a montré que la polymérisation, en présence de kaolinite, des énantiomères L de l'acide aspartique et de la sérine est beaucoup plus rapide que celle des énantiomères D. Sans kaolinite il n'y a pas de polymérisation. En outre les peptides formés de monomères L ainsi que l'antipode L de la phénylalanine sont beaucoup plus adsorbés sur la

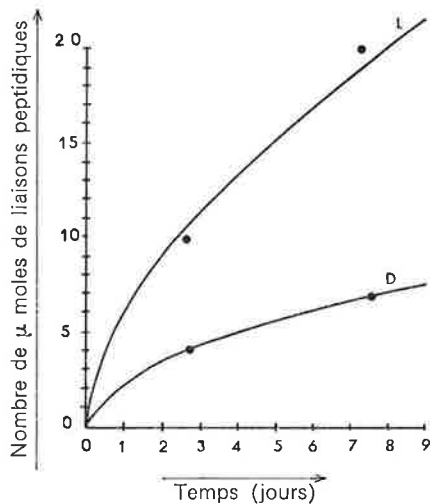


Figure 10. Vitesse de polymérisation de l'acide aspartique par chauffage de solutions aqueuses d'acide aspartique D et L en présence de kaolinite (55).

kaolinite que leur équivalent de la série D. Ces résultats expérimentaux s'expliquent par des considérations cristallographiques, les sites catalytiques de la kaolinite étant situés sur des faces énantiomorphes. A la suite de ce travail on peut penser que certains minéraux ont joué un rôle important lors de la synthèse prébiotique des polymères optiquement actifs.

Conclusion

Tous les résultats qui viennent d'être exposés montrent l'ampleur du chemin parcouru depuis Pasteur. Des hypothèses plausibles, fondées sur des bases scientifiques sûres, permettent maintenant d'envisager sérieusement l'origine et le développement de l'activité optique sur la terre. Mais dans l'état actuel de nos connaissances il est encore impossible de trancher définitivement et peut-être ne le pourra-t-on jamais. En effet, la longue évolution chimique ne pouvant être reproduite au laboratoire, il est difficile d'imaginer l'expérience qui pourrait donner la réponse définitive. Certains mettent tous leurs espoirs dans l'exploration des planètes en souhaitant que l'homme y découvre différentes étapes de l'évolution et peut-être même « une antivie ».

En effet si l'on retient l'hypothèse séduisante d'une sélection reste le problème de la configuration absolue unique de substances contenues dans les organismes vivants : pourquoi n'existe-t-il pas, à côté des organismes formés uniquement d'acides aminés L et de ribosides D, des « organismes antipodes » formés d'acides aminés D et de ribosides L ? Ils fonctionneraient certainement aussi bien.

Albert Einstein s'adressa un jour à Wald (56) en ces termes : « Je me suis longuement demandé pourquoi l'électron est négatif. Le négatif et le positif sont parfaitement symétriques en physique. Il n'y a aucune raison de préférer l'un à l'autre. Alors pourquoi l'électron est-il négatif ? J'y ai longtemps réfléchi et j'en ai conclu qu'il avait gagné le combat ! » Et Wald répondit : « C'est exactement ce que je pense des acides aminés L. Ils ont gagné le combat ! »

Autrement dit il faut admettre que le choix fut arbitraire. Il est difficile de dire à quel moment il eut lieu mais on peut imaginer, au début de l'évolution, l'existence de protéines composées d'acides aminés L à côté de protéines composées d'acides aminés D. Peut-être y a-t-il eu même cohabitation, durant un certain temps, d'organismes antipodes jusqu'à ce qu'une mutation survienne pour donner, par hasard, l'avantage à ceux qui possédaient les acides aminés L. Cet avantage a peut-être été simplement une aptitude plus grande à synthétiser un acide aminé essentiel ou une vitamine (57). A partir de ce moment-là, la forme L domina et anéantit la forme D.

On estime que notre galaxie comporte environ 100 000 planètes analogues à la terre et qu'il y a plus de 100 millions de galaxies. Il serait bien étonnant qu'une vie, semblable à la nôtre, ne se soit pas développée dans beaucoup d'entre elles. Sur notre terre l'avantage a été donné à la forme L des acides aminés uniquement par hasard; il est probable que sur une moitié des planètes, qui possèdent la vie, les organismes sont construits avec des acides aminés L alors que, sur l'autre moitié, ils le sont avec des acides aminés D.

Bibliographie

- (1) G. N. Lewis, *The anatomy of Science*, Yale University Press, New-Haven, Connecticut, 1926.
- (2) A. I. Oparin (Editor), *First International Symposium of the Origin of Life on the Earth*, Pergamon Press, New York, 1959.
- (3) Les deux citations précédentes sont extraites d'un article de J. L. Abernethy, *J. Chem. Educ.*, 1972, **49**, 455.
- (4) C. Ponnampuruma et N. W. Gabel, *Space and Life Sciences*, 1968, **1**, 64.
- (5) F. R. Japp, *Nature*, 1898, **58**, 452.
- (6) V. J. Vernadskii, *Bull. Acad. Sci.*, 1931, **5**, 633. Cette référence est extraite d'une mise au point de W. E. Elias, *J. Chem. Educ.*, 1972, **49**, 448.
- (7) L. Pasteur, *Revue Scientifique*, Paris, 1884, **7** (série 3), 2.
- (8) J. H. Van't Hoff, *Lagerung der Atome im Raume*, Braunschweig, 1894.
- (9) G. Bredig, *Z. Angew. Chem.*, 1923, **36**, 456.
- (10) W. Kuhn et E. Braun, *Naturwiss.*, 1929, **17**, 227.
- (11) W. Kuhn et E. Knopf, *Naturwiss.*, 1930, **18**, 183; *Z. Phys. Chem.*, 1934, **B, 7**, 292.
- (12) S. Mitchell, *J. Chem. Soc.*, 1930, 1829.
- (13) J. A. Berson et E. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 450.
- (14) G. Karaganis et G. Drikos, *Praktika*, 1936, **9**, 177; *Chem. Zentr.*, 1936, **1**, 3298.
- (15) T. L. Davis et R. Heggie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 377, 1622.
- (16) M. Betti et E. Lucchi, *Atti Congr. int. Chim. X-Congr.*, Roma, 1938, **2**, 112.

- (17) T. L. Davis et J. Ackerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 486.
- (18) W. J. Bernstein, M. Calvin et O. Buchardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 494.
- (19) P. Boldt, W. Thielecke et H. Luthe, *Chem. Ber.*, 1971, **104**, 353.
- (20) A. Moradpour, J. F. Nicoud, G. Balavoine, H. Kagan et G. Tsoucaris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2353.
- (21) H. Kagan, A. Moradpour, J. F. Nicoud, G. Balavoine, R. H. Martin et J. P. Cosyn, *Tetrahedron Letters*, 1971, **27**, 2479.
- (22) G. Tsoucaris, G. Balavoine, A. Moradpour, J. F. Nicoud et H. Kagan, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1971, **272**, 1271.
- (23) T. D. Lee et C. N. Yang, *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 254.
- (24) C. S. Wu, E. Ambler, R. W. Haymard, D. D. Hoppes et R. Hudson, *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1413.
- (25) T. L. V. Ulbricht, *Quart. Rev.*, 1959, **13**, 48.
- (26) T. L. V. Ulbricht et F. Vester, *Tetrahedron*, 1962, **18**, 629.
- (27) A. S. Garay, *Nature*, 1968, **219**, 338.
- (28) J. C. Kemp, J. B. Swedlund, R. E. Murphy, R. D. Wolstencroft, *Nature*, 1971, **231**, 169.
- (29) J. C. Kemp, R. D. Wolstencroft et J. B. Swedlung, *Nature*, 1971, **232**, 165.
- (30) L. Mortberg, *Nature*, 1971, **232**, 105.
- (31) A. Amariglio, H. Amariglio et X. Duval, *Ann. Chim.*, 1968 [14], **3**, 5.
- (32) A. Amariglio, H. Amariglio et X. Duval, *Helv. Chim. Acta*, 1968, **51**, 2110.
- (33) I. Ostromisslensky, *Ber.*, 1908, **41**, 3035.
- (34) E. Havinga, *Biochim. Biophys. Acta.*, 1954, **13**, 171.
- (35) R. E. Pincock, R. R. Perkins, A. S. Ma et K. R. Wilson, *Science*, 1971, **174**, 1018.
- (36) K. Harada, *Naturwissenschaften*, 1970, **57**, 114.
- (37) K. L. Stevenson et J. F. Verdick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 2974.
- (38) W. H. Mills, *Chem. Industry*, 1932, 750.
- (39) F. F. Seelig, *J. Theor. Biol.*, 1971, **31**, 355.
- (40) F. F. Seelig, *J. Theor. Biol.*, 1971, **32**, 93.
- (41) P. Decker, *Nature New Biology*, 1973, **241**, 72.
- (42) F. F. Seelig, *J. Theor. Biology*, 1972, **34**, 197.
- (43) F. C. Franck, *Biochim. Biophys. Acta*, 1953, **11**, 459.
- (44) W. Langenbeck, « Die Organischen Katalysatoren », *Julius Springer*, Berlin, 1935.
- (45) J. D. Morrisson et H. S. Mosher, « Asymmetric Organic Reactions », *Prentice-Hall, Inc.*, Englewood Cliffs, New-Jersey, 1971.
- (46) D. E. Allen et R. D. Gillard, *Chem. Comm.*, 1967, 1091.
- (47) P. Doty et R. D. Lundberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 4810.
- (48) E. R. Blout, P. Doty et J. T. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 749.
- (49) G. W. Wheland, « Advanced Organic Chemistry » (2^e Ed.), *John Wiley and Sons, Inc.*, New York, 1949, p. 250.
- (50) R. M. Secor, *Chem. Rev.*, 1963, **63**, 297.
- (51) K. Harada, S. W. Fox, *Nature*, 1962, **194**, 768.
- (52) K. Harada, *Nature*, 1965, **206**, 1354.
- (53) K. Harada, *Nature*, 1968, **218**, 199.
- (54) E. T. Degens, J. Matheja et T. A. Jackson, *Nature*, 1970, **492**, 227.
- (55) T. A. Jackson, *Experientia*, 1971, **27**, 242.
- (56) G. Wald, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 1957, **69**, 352.
- (57) N. H. Horowitz et S. L. Miller, *Progr. Chem. Org. Nat. Prod.*, 1962, **20**, 423.

La rénovation de l'enseignement de la chimie Vrais et faux problèmes

par Maurice Gomel

*(Professeur à la Faculté des Sciences,
Directeur de l'Institut de Préparation
aux Enseignements du Second degré,
Université de Poitiers.)*

**Faux problème « Programmes »
Vrai problème « Méthodes »**

Le regard de certains rénovateurs de l'enseignement de la Chimie reste fixé, admiratif, sur la ligne bleue de la réforme de l'enseignement des mathématiques. Le regard de quelques autres, braqué dans la même direction, serait franchement hostile. Et une partie du débat, avec dix ans de retard sur celui des mathématiciens, prendra de bonne foi le chemin centenaire des discussions de programmes. Nous, chimistes, devons toutefois renoncer à la gloire de pourfendre avec fracas une « chimie traditionnelle » au nom d'une « chimie moderne », car la distinction qui existe entre ces deux conceptions de la chimie n'a ni l'importance, ni la notoriété de l'opposition qui clivait les mathématiciens. Mais nous saurons nous contenter des satisfactions plus discrètes, toujours raffinées, que constituent la confection, la discussion et la critique de programmes d'enseignement. Le faux problème que celui-là ! Regardons, puisqu'il le faut, en direction de la réforme de l'enseignement des mathématiques, mais donnons la parole à ceux qui l'ont souhaitée, obtenue et réalisée, l'Association des Professeurs de Mathématiques de l'Enseignement Public, par exemple : « Le contenu de notre enseignement a une importance que nous reconnaissons tous... aux niveaux de l'enseignement scolaire et spécialement jusqu'à la fin du premier cycle. Mais une

rénovation des méthodes, une véritable mutation du climat pédagogique, joueront un rôle autrement efficace que la simple modification des programmes pour améliorer le rendement de notre enseignement. » (Charte de Caen, 1972, Étapes et perspectives d'une réforme de l'enseignement des mathématiques.) Les mots sont lâchés, même si certains les jugent toujours incongrus : le vrai problème se situe au niveau des méthodes pédagogiques et aucune refonte de programme ne réglera ce problème. Il se peut même, selon nos étranges coutumes, qu'un programme autre, mais toujours excessif face au nombre d'heures imparties, interdise, par son propre poids, toute rénovation des méthodes pédagogiques.

Les I.R.E.X.

Le regard toujours rivé sur « le Modèle » ou l'« Anti-Modèle » (il s'agit encore des mathématiques) une voie de salut s'offre à nous : l'espoir de voir naître des Instituts de Recherche sur l'Enseignement des Sciences Physiques. Ces I.R.E.S.P. seraient les pâles et tardives copies des I.R.E.M. dont on sait déjà que, sauf brillantes exceptions, la lettre R de leur sigle a en pratique signifié « Recyclage » plutôt que « Recherche ». Aussi, peut-on penser que l'activité de la plupart de nos éventuels I.R.E.S.P. consisterait à enfourner allègrement de la « Chimie moderne » dans les cerveaux nécessiteux.

Puis, après les I.R.E.M. et les I.R.E.S.P., viendraient les I.R.E.F. ; et ainsi de suite jusqu'aux I.R.E.Z.

Ainsi parvenus en une terre promise si fortifiée, chacun se battant du haut de sa forteresse I.R.E.X., sous la bannière et pour la plus grande gloire de sa discipline, il n'y aurait en fait qu'une seule victime : l'élève ou l'étudiant. Car ce dernier, contrairement à l'enseignant, ne peut

bénéficier du splendide isolement qu'offre la monodisciplinarité. Le vrai problème reste donc celui de la création de réels centres de formation pédagogique des enseignants, dotés des moyens de participer, en collaboration avec les U.E.R. spécialisées, à une certaine recherche appliquée concernant l'enseignement des diverses disciplines, dans l'optique d'une rénovation des méthodes pédagogiques et avec un constant souci de coopération des diverses disciplines.

Sur la base de telles recherches, la formation pédagogique initiale et permanente, actuellement inexistante, des professeurs de sciences physiques prendrait son plein sens.

Donnons une dernière fois la parole à l'Association des Professeurs de Mathématiques de l'Enseignement Public « Expérimentation et formation des maîtres sont les deux moteurs de la réforme » (loc. cit.).

Enseignement de la chimie et formation pédagogique

C'est aussi un faux problème que d'opposer formation de base en chimie et formation pédagogique : le vrai problème consisterait, en premier lieu, à dispenser cette formation de base selon des méthodes qui constitueraient déjà en elles-mêmes un élément valable de formation pédagogique (réduction du cours magistral, autonomie accrue des étudiants, travaux de groupe, etc.). Mais pour atteindre un tel but, les enseignants des Universités, sans pour autant réduire leur activité de recherche en chimie, devront se résoudre à marquer plus d'intérêt pour l'autre aspect de leur double fonction. Le problème de leur propre formation pédagogique ne saurait donc être éludé plus longtemps.

Programme et motivation

L'esprit de rénovation s'attache, en particulier, à introduire dans les programmes, des éléments de motivation destinés à l'élève ou à l'étudiant ; souci louable et relativement récent. Mais le faux problème consiste à rechercher s'il faut parler

des matières plastiques et/ou des pilules contraceptives et/ou du L.S.D., etc. On risque ainsi d'aboutir, par ignorance des centres d'intérêts réels et de leur diversité chez l'enfant ou l'étudiant, à d'étranges illusions (« l'aventure-actuelle-de-l'espace-les-passionné » ou tout autre cliché). Le vrai problème consisterait à donner à la classe assez d'autonomie pour qu'elle définisse elle-même ses motivations propres, et au maître une formation de base et une formation pédagogique assez solides pour qu'il puisse pleinement jouer son rôle d'enseignant et d'éducateur dans le cadre de ces motivations.

Contrôles, carrière, etc.

Une telle autonomie, dans le cas de l'enseignement du second degré, se heurtera nécessairement à l'obsession du « contrôle », à l'inspection qui pèse sur la carrière de l'enseignant à travers la notation. Dans l'enseignement supérieur, où l'autonomie pédagogique est quasi totale, le levier d'action sur la carrière est confié au Comité Consultatif des Universités. Mais dans l'un et l'autre cas, il semble illusoire d'attendre d'une réforme formelle de l'une et l'autre de ces structures, une influence considérable sur la rénovation de l'enseignement de la chimie.

Dans le cas de l'enseignement du second degré, le vrai problème est posé par la fonction même de contrôle qui vient annihiler les potentialités d'animation pédagogique que pourrait recéler l'inspection. Dans le cas du Comité Consultatif, le vrai problème est posé par la prise en considération quasi exclusive du seul critère d'activité de recherche, alors que notre fonction comporte aussi une composante pédagogique. A cet égard, il est plaisant de voir apparaître en 1972 une action programmée du C.N.R.S., bien tardive, sur le thème « Définition, critères et mesure de l'efficacité des personnes qui assurent des enseignements ».

Problèmes qualitatifs et quantitatifs

L'un des faux problèmes les plus souvent débattus en matière de

rénovation pédagogique de la chimie touche à l'opposition entre aspects quantitatifs (moyens matériels nécessaires, emplois, etc.) et qualitatifs (méthodes, attitudes, etc.). Cette opposition est factice car il ne saurait être question de choisir entre ces aspects. La rénovation n'aura pas lieu si l'on s'obstine, au nom d'une prétendue efficacité budgétaire, à maintenir l'auxiliariat, à limiter la formation de base des P.E.G.C., à exiger le plein emploi des locaux d'enseignement, etc., tandis que les conséquences pédagogiques lamentables de ces mesures ne figurent, elles, sur aucun bilan comptable. Réciproquement, la simple attribution des moyens destinés à l'enseignement de la chimie ne modifieront ni les méthodes ni les attitudes pédagogiques, si corrélativement l'accent n'est pas mis sur les autres facteurs de la rénovation (formation pédagogique des enseignants, conditions de « contrôle » de leur carrière, etc.).

La rénovation pédagogique de l'enseignement de la chimie : espoirs et illusions

L'ensemble de ces considérations peuvent conduire à un certain pessimisme. En effet, on peut noter que les seules questions prises en considération ou actuellement agitées, portent le plus souvent sur les aspects que nous avons osé qualifier de faux problèmes : programmes, I.R.E.S.P., motivation « externe », contrôle, etc. Mais on peut se donner du rêve et penser... nouvelles méthodes d'enseignement, formation pédagogique des Maîtres, autonomie, motivation, soutien de l'innovation, etc. Dans tous les cas, il semble souhaitable pour la rénovation de l'enseignement de la chimie, de ne pas mimer, en reproduisant avec retard leurs imperfections ou inadaptations, les modèles antérieurs, qu'ils soient mathématiques et français ou chimiques et anglo-saxons. Un modèle original et efficace, ou une pluralité de modèles, reste à définir pour la rénovation pédagogique de l'enseignement de la chimie en France. Cette recherche exige à la fois moyens et imagination. Serions-nous si dépourvus...

Analyses de livres reçus

Traité de biochimie générale. Tome III, fascicule 3, par M. Javillier, M. Polonoski, M. Florkin, P. Boulanger, M. Lemoigne, J. Roche et R. Wurmser, publié par Masson, Paris 1972, 732 p.

Ce troisième fascicule est consacré au métabolisme des substances azotées (rappelons que les fascicules 1 et 2 de ce tome III avaient respectivement pour objet : « Énergétique biochimique et cycle des éléments » et « Métabolisme des glucides et des lipides ») avec sa parution, le Traité de biochimie générale est complet. Le fascicule 3 est divisé en quatre parties :

I. Métabolisme des acides aminés.

1. Acides aminés aliphatiques normaux, ramifiés et hydroxyaminoacides par G. N. Cohen (85 références).
2. Acides aminés soufrés par B. Jolles-Bergeret et F. Chatagner (522 références).
3. Acides aminés dicarboxyliques par R. Nordmann et J. Nordmann.
4. Proline et hydroxyproline par J. Nordmann et R. Nordmann (85 références).
5. Acides aminés aromatiques par P. Gonnard (275 références).
6. Histidine par Y. Le Gal et Nguyen van Thoai (179 références).
7. Métabolisme de la lysine par P. Boulanger (191 références).
8. Ornithine et Arginine par Nguyen van Thoai et Y. Robin (270 références).
9. Tryptophane par S. Bouchilloux (193 références).

II. Biosynthèse des protéines, par J. Kruh.

1. Introduction.
 2. Mécanisme de la biosynthèse des protéines.
 3. Le R.N.A. messenger.
 4. Le code génétique.
 5. Mode d'action de quelques antibiotiques.
 6. Mode d'action des hormones au niveau macromoléculaire.
 7. Régulation de la synthèse des protéines animales.
 8. Aspects moléculaires du développement et de la différenciation cellulaire.
 9. Autres mécanismes de biosynthèse de protéines.
- Cette deuxième partie comporte 1 029 références.

III. Métabolisme des porphyrines et des chromoprotéides à porphyrine,
par J.-C. Dreyfus et A. Gajdos.

1. Biosynthèse des porphyrines (58 références).
2. Biosynthèse des protéines des chromoprotéides (101 références).
3. Métabolisme des pigments biliaires (120 références).

IV. Métabolisme des acides nucléiques.

1. Biosynthèse et métabolisme des nucléotides puriques et pyrimidiques par P. Mandel (748 références).
2. Biosynthèse des acides nucléiques : les polymérases par P. Chambon (392 références).
3. Maturation des acides ribonucléiques cellulaires, par P. Mandel (114 références).
4. Enzymes nucléolytiques par P. Louisot (183 références).

L'ensemble de l'ouvrage est complété par une table des auteurs, une table alphabétique des matières et une table par chapitre.

Comme on le voit, l'ouvrage est fort bien documenté (nombreuses références, certaines de 1971), compte tenu du développement considérable du sujet; par exemple dans la troisième et quatrième parties, le rôle des enzymes de découverte récente a été traité (alors qu'ils n'avaient pas pu l'être dans le Tome II consacré aux enzymes qui date de 1963). Cet ouvrage de présentation très soignée sera bien sûr fort utile aux chercheurs, enseignants et étudiants qui s'intéressent de près ou de loin à la biochimie.

R. Burgada.

Orbital symmetry,
par Lehr et Marchand,
publié par Academic Press, New York 1972, 190 p., \$ 4,95.

Dans ce livre broché les auteurs étudient la stéréochimie des réactions des systèmes conjugués en utilisant les règles de Woodward-Hoffman. Il ne s'agit pas d'un traité théorique mais d'une introduction à cette question par l'étude de nombreux exemples sélectionnés dans la littérature chimique de ces dernières années.

La première partie, abondamment illustrée, comprend la description des différents types de réactions, l'énoncé des règles de sélection correspondantes et l'interprétation théorique fondée sur la théorie des orbitales moléculaires. Après cette introduction le lecteur doit être capable de résoudre les problèmes qui sont groupés dans les six chapitres suivants. Les solutions sont données de façon succincte mais très claire et souvent accompagnées de la référence bibliographique.

Point important, la présentation de cet ouvrage est très soignée et les transformations les plus sophistiquées sont très bien visualisées. En conclusion ce livre rendra certainement de grands services aux étudiants et aux enseignants qui l'utiliseront.

C. Czernecki.

Recent developments in mass spectroscopy,
par Koreichi Ogata et Teruo Hayakawa,
publié par University Park Press, Baltimore 1970,
1 324 p., \$ 57,50.

Cet imposant volume rassemble, sous forme intégrale le plus souvent, le texte des conférences et communications de la Conférence internationale de spectroscopie de masse, qui s'est tenue en septembre 1969 à Kyoto (texte originellement publié par University of Tokyo Press). Pour une part, ont été incluses les discussions qui ont suivi les présentations.

Les diverses contributions sont regroupées en six sections :

1. Revues générales (cinq conférences données dans la session plénière sur les applications en physique nucléaire, en astrophysique, etc., soit 76 p.).
2. Optique ionique et techniques de la spectroscopie de masse (section comportant 43 articles, soit 300 p., sur les spectromètres à étincelle, les spectromètres classiques, à haute résolution ou programmés, et les spectromètres quadrupolaires ainsi que sur les microsondes).
3. Séparation et analyse isotopique, application en physique nucléaire et en « cosmologie » (49 articles, 362 p., allant de l'enrichissement isotopique par échange ionique aux mesures de masse de haute précision à la spectrométrie on-line sur des produits de réactions nucléaires et aux études de météorites, de géologie ou de climatologie).
4. Chimie-physique (section la plus importante regroupant 65 articles, 420 p., sur les mécanismes de photo ionisation, les études de molécules par impact électronique, la résonance cyclotronique des ions, la spectroscopie de photoélectrons, etc.).
5. Chimie organique et biochimie. Cette section est beaucoup plus brève, elle ne comporte que 21 articles (116 p.) sur des problèmes spécifiques (tels l'analyse des dérivés — SiMe_3 de sucres ou des métabolites de carbamates) ou des sujets d'intérêt plus général (interprétation théorique, type LCAO, ou automatique — par calculateur — des spectres, couplage avec la chromatographie gazeuse, etc.).
6. On trouve dans cette section sept articles qui n'ont pu être présentés à la conférence mais qui se rapportent aux thèmes précédemment invoqués.

Ce survol rapide des sujets traités de cette conférence montre à la fois l'intérêt et les limites d'une telle publication. Elle fournit (sous une forme, il est vrai, onéreuse) l'occasion de prendre connaissance du vaste panorama de la spectrométrie de masse et de ses applications, de l'étude des interactions moléculaires à la datation des roches ou des glaciers. Sur chaque sujet précisément elle ne peut permettre qu'une amorce de contact (bien des communications tiennent en deux pages et se trouvent vite dépassées).

G. Mavel.

*Methoden der Analyse in der Chemie, Band 9 :
Theorie und praktische anwendung von komplexbildnern,*
par Fritz Umland, Anton Janssen, Detlef Thierig et
Gerald Wunsch,
publié par Akademische Verlagsgesellschaft,
Frankfurt am Main 1971, 760 p.

En 1965, l'examen de la bibliographie concernant les procédés analytiques permettait de constater que 30 % des articles décrivaient des techniques basées sur l'emploi de chélates. C'est dire l'intérêt que peut présenter un manuel comme celui-ci.

Le premier tiers de l'ouvrage de Umland est consacré à la théorie et aux propriétés générales des chélates (formation, stabilité, solubilité, sélectivité, développement de dérivés colorés). L'auteur envisage ensuite l'utilisation de ceux-ci en analyse pondérale, volumétrique et spectrophotométrique. Un court chapitre, dans les cas particuliers de Al, Be, B, Zr, indique la possibilité d'analyse fluorimétrique.

Les métaux donnant lieu à la formation de complexes utilisables analytiquement sont Al, Ag, Au, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Hg, Hf, In, Ir, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, Rh, Rn, Sb, Sc, Sn, Ta, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn, Zr.

Après avoir mentionné les divers travaux relatifs à chacun des ions, l'auteur indique la ou les méthodes retenues

préférentiellement, en donnant le domaine d'utilisation (de quelques dixièmes à 100 mg) le pH à respecter, le facteur de proportionnalité précipité → ion métallique dans le cas de l'analyse gravimétrique, la longueur d'onde et le coefficient d'extinction en analyse spectrophotométrique, les indicateurs en volumétrie, puis décrit le mode opératoire et les interférences éventuelles avec la façon d'y pallier.

Un certain nombre de tableaux résumant la chélatométrie sont compris dans l'ouvrage et en facilitent l'utilisation. L'un indique pour chaque métal quelles sont les possibilités de dosage : gravimétrique, volumétrique, photométrique, fluorimétrique. Un deuxième donne la liste des agents masquant les interférences éventuelles et les cas où ils s'utilisent.

Un autre tableau concerne les indicateurs de fin de réaction, la formule du réactif qui les contient et les métaux pour lesquels ils sont utilisés.

Un dernier tableau comporte la liste des 387 agents complexants généralement utilisés avec leur application gravimétrique ou volumétrique, et la mention de la référence bibliographique les concernant. La partie bibliographique de l'ouvrage fait référence à 2 456 articles, s'échelonnant entre 1877 et 1968 (la préface de l'ouvrage a été écrite au printemps 1970).

S. Courtecuisse.

N.M.R. Basic principles and progress. Grundlagen und Fortschritte, Vol. 6 et vol. 7, par P. Diehl et coll., publiés par Springer-Verlag, Berlin 1972; Vol. 6, 96 p., \$ 15.00; Vol. 7, 153 p., \$ 24.80.

Les deux derniers volumes de la série « N.M.R. Basic principles and progress » fournissent un nouvel exemple de l'équilibre assez heureux réussi par les éditeurs entre sujets d'intérêt général c'est-à-dire destiné à l'utilisateur, chimiste, le plus habituel de la R.M.N. (comme l'article, unique, du volume 6 qui porte sur l'analyse des spectres grâce à l'utilisation des ordinateurs) et sujets plus spécifiques intéressant spécialement le physico-chimiste (l'étude des molécules orientées par un champ électrique et celle des molécules adsorbées, dans le volume 7).

Le volume 6 (*Apport des ordinateurs à l'analyse des spectres R.M.N. de haute résolution* par P. Diehl, H. Kellerhals et E. Lustig), constitue tout naturellement, bien que rien ne l'indique, la suite du volume 5 qui était consacré à une présentation détaillée des concepts de base utiles à l'analyse des spectres de R.M.N. Il a cependant été conçu comme un tout indépendant ce qui fait qu'une bonne moitié de l'ouvrage est consacrée aux rappels sur les fonctions de spin, la résolution de l'équation de Schrödinger correspondante, etc. ainsi qu'à des généralités sur vecteurs et matrices, méthode des moindres carrés, etc. La partie réellement dans le sujet semble donc assez restreinte; elle comporte le principe des méthodes de base (méthodes d'itération essentiellement) et de leurs développements pour tenir compte soit des symétries internes soit des levées de dégénérescence par orientation des molécules; des références correspondant aux divers programmes et quelques exemples de spectres ainsi analysés sont également signalés. Cet ouvrage peut donc servir à choisir le type de programme convenant à telle analyse que l'on envisage et à remonter à la source. A ce titre, il constitue un pendant intéressant au chapitre de C. W. Heigh (*Ann. Rpts N.M.R. Spectroscopy*, 1971, Vol. 4) également consacré au calcul automatique des spectres, dans lequel cet auteur décrivait en détail un type de programme et son emploi dans un cas concret, celui de phénanthrène.

Le premier chapitre du volume 7 (*R.M.N. des molécules orientées dans des champs électriques* par C. W. Hilbers et C. Maclean) constitue pour une bonne part une œuvre originale qui développe divers aspects de travaux récents de ces auteurs. On constate en effet que depuis les premiers essais de Buckingham et McLaughlan, il y a dix ans, cette technique d'étude des molécules était restée en friche, d'une part pour des raisons pratiques, de l'autre par suite de la concurrence des cristaux liquides plus commodes indubitablement pour orienter des molécules. Elle présente cependant un intérêt indéniable pour l'étude de la structure des liquides et, en particulier, de la corrélation angulaire des molécules. C'est ce que discutent et illustrent les auteurs en s'appuyant sur les données de la théorie des diélectriques et de l'effet Kerr. Bien qu'assez bref (52 p. comportant de nombreux spectres et diagrammes), ce chapitre fournit certainement une bonne occasion de mieux mesurer les possibilités offertes aux physico-chimistes par cette technique (sans compter celles qui intéressent plus directement le spectroscopiste).

Le chapitre qu'a rédigé H. Pfeifer sur « *L'étude par résonance et relaxation nucléaires des molécules adsorbées sur les solides* » (98 p.) concerne également un sujet en dehors des sentiers les plus fréquemment battus. Il débute, après quelques rappels, par l'analyse théorique des relaxations nucléaires et de leur relation avec les temps de corrélation moléculaires (dans le cas aussi bien des temps de corrélation courts que longs), puis est traitée l'analyse des processus de diffusion moléculaires. La seconde partie est consacrée à la description des résultats obtenus sur un certain nombre de systèmes typiques (benzène-silicagel, hydroxyles superficiels, eau-zéolite) sur la base d'études dues le plus souvent au groupe de Leipzig auquel appartient l'auteur. Le texte se termine par un tableau de la littérature disponible sur le sujet, résumant d'une manière commode les renseignements essentiels (nature de l'adsorbat, de l'adsorbant, domaine de couverture, de température, noyau étudié, etc.).
G. Mavel.

The chemistry of biosurfaces, vol. 2, par Michael L. Hair, publié par Marcel Dekker, New York 1972, 477 p., \$ 29.75.

Le premier volume de cet ouvrage (dont la revue avait paru dans le bulletin 15b d'Octobre 1971) se proposait de fournir aux biochimistes et aux spécialistes du génie biomédical une vue d'ensemble des phénomènes de la physico-chimie des interfaces, avant de passer à l'application de ces notions à des cas concrets.

Le second et dernier volume aborde donc une série de problèmes biologiques dans lesquels les effets de surface sont cruciaux. C'est tout d'abord le cas de l'interaction entre cellules normales et cellules malignes dont L. Weiss (Roswell Park Memorial Institute) traite, en particulier, des aspects électrostatiques dans le cadre du modèle de Derjaguin-Landau Verwey et Overbeek; ces notions servent, entre autres à discuter le mécanisme de la métastase (71 p.). C. Rappaport (Yale University School of Medicine) discute ensuite la culture des cellules sur des surfaces de verre (39 p.) en insistant sur les facteurs physico-chimiques de l'accrochage des cellules sur le verre (charge superficielle et capacité d'échangeur de celui-ci) et de leur croissance (rôle des ions potassium, etc.). Les deux chapitres suivants ont trait au sang dont on discute la sensibilité aux effets de surface, dans le cas de l'hémostase et de la thrombose, d'une part (E. W. Salzman, Harvard Medical School; 33 p.), dans celui de l'hémolyse, ensuite (P. L. Blackshear,

University of Minnesota; 40 p.). L'insolubilisation ou l'extraction font l'objet de trois chapitres, de H. H. Weetal et R. A. Messing (Corning Glass) sur les enzymes insolubilisées sur supports minéraux (33 p.) par adsorption et couplage covalent (les travaux des auteurs avec supports de verre sont particulièrement détaillés, la liaison dans ce cas se faisant avec les silanols superficiels, grâce à des dérivés azo ou à la thiourée); de H. H. Weetal sur les antigènes et anticorps insolubilisés (35 p.) sur support minéral ou le plus souvent, organique; de J. Porath et L. Sundberg (Institut de Biochimie d'Uppsala) sur l'extraction spécifique des enzymes par des surfaces solides (chromatographie affine) (29 p.).

Les deux derniers chapitres portent sur une question fort différente. La revue des propriétés superficielles des phosphates de calcium, par C. L. Kibby et W. K. Hall (Mellon Institute) (67 p.) introduit l'étude du comportement des dents, dont l'apatite forme la base, en présence de solutions aqueuses (solubilité, potentiel zeta, propriétés d'échange ionique) ou de phases gazeuses; G. M. Brauer et E. F. Huguet (National Bureau of Standards) examine ensuite le problème des adhésifs dentaires (70 p.) sur la base des propriétés d'adsorption, des réactivités et des mouillabilités et de l'effet des divers prétraitements connus (à l'acide lactique, à l'E.D.T.A., etc.). Les différents polymères (acryliques essentiellement) susceptibles de servir d'adhésifs et de matériaux de remplacement sont enfin décrits ainsi que les tests permettant de les évaluer. On le voit donc, sans prétendre épuiser les possibilités d'application de la chimie des surfaces aux problèmes biologiques, cet ouvrage en fournit suffisamment d'exemples, bien traités, pour inciter les biochimistes à utiliser les techniques d'étude qui leur sont ainsi offertes.

G. Mavel.

Fortschritte der chemischen Forschung. Topics in Current Chemistry Band 24: Electronic Structure of Organic Compounds, Springer-Verlag 1971, 54 p., broché, \$ 5.50.

Ce petit volume réunit sous un titre un peu vague deux contributions de nature très différente, toutes deux en anglais. La première est une revue, en 32 pages, des développements de la polarisation dynamique nucléaire induite par une réaction chimique (C.I.D.N.P.), rédigée par l'un de ceux qui ont les premiers décrit cette méthode en 1967, H. Fischer. Celui-ci rassemble les fondements théoriques permettant de décrire l'effet créé transitoirement sur le spectre de R.M.N. d'un mélange réactionnel par l'apparition d'intermédiaires radicalaires. Un certain nombre d'exemples (celui de la décomposition des peroxydes d'aroyle, celui de la photolyse des cétones alcoyliques) sont traités en détail permettant de saisir le schéma de l'interprétation. Un bref compte rendu des travaux parus jusqu'au début 1971 fournit, d'autre part, une idée juste des domaines d'applications possibles de cette technique à laquelle deux colloques internationaux ont déjà été consacrés, en 1971 à Bruxelles et en 1972 à Tallin.

La deuxième contribution, par J.-F. Labarre et F. Crasnier, est une discussion critique de la notion d'aromaticité, élaborée à la suite du 3^e Symposium international sur l'aromaticité, la pseudo-aromaticité et l'antiaromaticité (Jérusalem, mars 1970). Ayant brièvement rappelé les bases classiques de l'aromaticité et les multiples extensions données à cette notion (pseudo-, quasi-, homo-aromaticité, etc.), les auteurs montrent la nécessité d'une définition plus stricte indépendante du benzène. Aux divers critères expérimentaux successifs proposés pour l'aromaticité

(énergie de résonance, circulation d'électrons π , ...), ils entendent substituer pour les « aromatiques » tant organiques que minéraux le concept de « strobilisme potentiel » (le terme de strobilisme proposé, du grec, par C. K. Jørgensen rappelant le manège et son mouvement). Celui-ci peut être détecté par l'effet magnéto-optique (en particulier à travers l'effet des solvants) de même que par R.M.N. ou à travers le diamagnétisme; les auteurs présentent à cet effet un certain nombre de données inédites permettant de préciser leur définition et d'en mesurer la validité.

G. Mavel.

Fortschritte der chemischen Forschung. Topics in Current Chemistry, Band 26: Inorganic and analytical chemistry, par J.-L. Margrave et coll., publié par Springer-Verlag, Berlin 1972, 112 p., \$ 11.20.

Deux revues de chimie minérale, une de chimie analytique, toutes en anglais, composent ce nouveau fascicule. En 35 pages, J.-L. Margrave, K. G. Sharp et P. W. Wilson, de Rice University à Houston traitent des dihalogénures des éléments du groupe IV B depuis CF_2 et les carbènes halogénés jusqu'à GeI_2 (les dihalogénures d'étain et de plomb, beaucoup plus classiques ne sont que brièvement considérés), en insistant sur la description et l'étude des propriétés physiques plutôt que sur les réactivités et les utilisations de ces halogénures comme intermédiaires de synthèse. Pour une bonne part, cette chimie descriptive a été, en effet, élaborée à Rice University grâce à la mise au point de techniques de piégeage dans des matrices inertes ou d'observations après photolyse à haute température. L'article suivant, sur la chimie des iminoboranes, de A. Meller, de la Technische Hochschule de Vienne, comporte, après une revue des méthodes de synthèses de ces composés tout récents (le premier a été décrit en 1962), une brève description des différentes familles connues de monomères ou de dimères (dérivées des alkylboranes, des haloboranes, des triorganoboranes, des organothioboranes : composés d'addition imine-borane) et des méthodes de caractérisation (I.R., R.M.N. du bore 11, spectrométrie de masse). Ce travail se conclue par une compilation des quelque deux cents composés actuellement connus avec les principales indications utiles (méthode de préparation, point de fusion, d'ébullition, fréquence de valence C.N.).

L'article analytique de l'ouvrage porte sur la spectroscopie d'absorption atomique appliquée à la détermination des éléments dans les échantillons minéraux et biologiques. Il est dû à G. D. Christian, de l'Université de Kentucky et aborde, après un bref rappel des connaissances techniques utiles (choix de la flamme, du solvant, de l'atomiseur, problème des interférences), la description des utilisations médicales de l'A.A.S. publiées entre 1967 et 1972, essentiellement pour la détection des éléments dans le sang et l'urine (10 pages leur sont consacrées). Les applications du domaine de la biologie et de l'agriculture sont ensuite assez brièvement discutées, puis tabulées, en 6 pages. Les limitations actuelles de sensibilité sont enfin signalées avec les méthodes nouvelles susceptibles de les repousser (qu'il s'agisse de l'utilisation de flammes à haute température ou celle des atomiseurs sans flamme).

G. Mavel.

The flow of complex mixtures in pipes, par Govier et Aziz, publié par D. Van Nostrand Co, London 1972, 792 p., £ 17.65.

Cet ouvrage fait le point de connaissances acquises en matière d'écoulement de divers types de mélanges à

plusieurs phases, et des liquides non newtoniens. Dans un ordre logiquement élaboré, ce livre traite aussi bien des aspects classiques que modernes, présentant pour chaque cas une abondante documentation bibliographique.

Afin de conférer un caractère pédagogique à leur œuvre, les auteurs donnent dans les quatre chapitres : une classification générale des mélanges complexes; les notions de base sur l'influence de la température et de la pression sur les propriétés des fluides; les relations fondamentales de l'écoulement d'un fluide newtonien; l'application de celles-ci.

Deux chapitres sont consacrés aux relations théoriques et empiriques des différentes catégories de fluides non newtoniens qui dépendent ou non du temps. Les aspects fondamentaux de l'écoulement d'un mélange hétérogène communs aux systèmes gaz-liquide, liquide-liquide, gaz-solide ou liquide-solide, sont abordés dans le chapitre 7. On étudie ensuite dans quatre chapitres les caractères particuliers de chaque système dans le cas des tubes horizontaux, verticaux et inclinés. L'écoulement des capsules solides, sujet éminemment actuel, complète le livre.

En plus du caractère pédagogique, cet ouvrage a un caractère pratique très prononcé. A la fin de chaque chapitre, on trouve un résumé des méthodes recommandées pour la conception. Ceci aide à récapituler les relations essentielles et facilite le choix entre les différentes alternatives.

En conclusion, cet ouvrage peut être considéré comme une excellente référence destinée à tous ceux qui sont appelés à trouver les solutions les meilleures pour concevoir et réaliser des pipe-lines ou des équipements comprenant un écoulement des mélanges complexes.
A. Omar.

Vibrations, propagation, diffusion (maîtrise de Physique C 2), par Michel Soutif, publié par Dunod, Paris 1970, 286 p., 36 F.

Cet ouvrage, correspondant au cours de propagation du C 2 de la maîtrise de physique, traite de façon globale le problème des phénomènes de vibrations et de propagations et, au moyen d'exemples, montre les identités entre les différents phénomènes physiques susceptibles de vibrer et de se propager.

L'auteur, après avoir exposé les généralités des mouvements vibratoires, introduit l'analyse de Fourier (séries et intégrales).

L'auteur aborde ensuite successivement : les propriétés mécaniques des solides et des liquides : élasticité des solides et propriétés dynamiques des fluides ;

les généralités sur les phénomènes de propagation à une dimension : équation de propagation, propagation dans un milieu dispersif, effet Doppler ;

la propagation d'ondes longitudinales à une dimension : ondes planes dans les fluides, ondes à une variable dans les tuyaux non cylindriques, ondes planes dans un fluide visqueux, ondes planes dans un barreau solide ; la propagation d'ondes transversales à une dimension, ondes électromagnétiques : ondes planes dans l'espace libre, ondes planes dans un milieu conducteur, propagation d'une onde électromagnétique le long d'un fil, guides d'ondes ;

la propagation d'ondes transversales à une dimension, ondes mécaniques : cordes vibrantes, membranes vibrantes, vibrations transversales des poutres, vibrations de torsions ;

la propagation dans un milieu à trois dimensions : étude de cavités résonnantes, rayonnement des antennes ;

phénomènes de diffusion : transfert de la chaleur en

régime permanent, diffusion de la chaleur, diffusion de particules (exemple des neutrons thermiques) mouvement brownien.

Ce livre intéressera en plus des élèves inscrits au C2 de la maîtrise de physique, les élèves ingénieurs des écoles de mécanique et d'électricité, les ingénieurs, les chercheurs et les informaticiens intéressés par la large gamme des exemples présentés et les applications de l'algèbre de Boole.

P. Gaillot.

Electrochemistry, Calculations, Simulation, and Instrumentation,

par James S. Mattson, Harry B. Mark, Jr., et Hubert C. MacDonal, Jr.,

publié par Marcel Dekker, Inc., New York 1972, 466 p., \$ 23.50.

La série *Les ordinateurs dans la chimie et l'instrumentation* vise, tout d'abord, à couvrir le retard existant entre le développement de la technologie des calculatrices et la pratique ou l'application dans le domaine des sciences physiques. Ce livre en constitue le deuxième volume. Il groupe 13 articles consacrés au domaine de l'électrochimie. Trois aspects essentiels de l'utilisation des ordinateurs y sont traités : méthodes de calculs et d'analyses de données (6 articles) ;

simulation de mécanismes et de cinétiques des réactions électrochimiques (3 articles) ;

aspects de l'instrumentation électroanalytique (4 articles).

Par la diversité des thèmes, et un échantillonnage approprié, on acquiert ainsi une vue d'ensemble du sujet. Parmi les principaux points, nous remarquons les études concernant :

le calcul de la courbe électrocapillaire ;

les mécanismes de réactions d'électrodes organiques ;

l'analyse des données obtenues par des techniques de perturbation ;

les instruments amplificateurs opérationnels pour l'électrochimie ;

l'analyse de la cinétique des électrodes employant la transformée de Laplace ;

la simulation d'une électrode disque-anneau ;

la conception on-line des ordinateurs numériques à des systèmes électrochimiques.

Les 13 articles inclus dans le présent ouvrage, rédigé pour des personnes possédant déjà une initiation aux principes et aux méthodes, font un tour d'horizon complet sur un sujet moderne.

A. Omar.

Chimie industrielle, 2^e année. Procédés fondamentaux de l'industrie chimique : double décomposition,

par A. Étienne,

publié par les Éditions Scientifiques Riber, Paris 1971, 252 p.

Ce livre reproduit un cours professé par l'auteur au Conservatoire National des Arts et Métiers dans le cadre du Certificat de Chimie Industrielle 2^e année.

Ce cours, relatif aux procédés fondamentaux de l'industrie chimique, aborde les principaux procédés basés sur la double décomposition :

les industries de la soude : préparation du chlorure de sodium, du carbonate de sodium et de la soude caustique ;

les industries des acides volatils : acide chlorhydrique, acide fluorhydrique et acide nitrique ;

industrie des engrais : engrais azotés, engrais potassiques et engrais phosphatés ;

industries des sels ammoniacaux et nitriques, sulfate

d'ammonium, chlorure d'ammonium, nitrate de sodium, nitrate de potassium, nitrate de calcium, nitrate d'ammonium ;

industrie des acides phosphoriques et des phosphates.

Enfin, l'auteur termine son ouvrage par l'échange d'ions et son application la plus importante, le traitement des eaux.
P. Gaillot.

Photoelectron spectroscopy, chemical and analytical aspects,
par A. D. Baker et D. Betteridge,
publié par Pergamon Press, Oxford 1972, 180 p., £ 3.50.

Connu depuis longtemps, l'effet photoélectrique n'a reçu que tout dernièrement des applications analytiques. C'est en 1967, à la suite des travaux de Siegbahn que furent commercialisés les premiers spectromètres de photoélectrons. Depuis cette date, la spectroscopie de photoélectrons a connu un développement considérable dans de nombreux domaines de la recherche et de l'analyse. L'ouvrage de Baker et Betteridge constitue l'une des premières monographies consacrées à cette technique et traite à la fois de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayonnement ultraviolet et de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (E.S.C.A.).

Ce livre qui est présenté comme une introduction à ces deux techniques expérimentales insiste surtout sur la méthode d'obtention du spectre et sur son interprétation sans avoir recours à des théories rigoureuses. C'est cet aspect ainsi que les multiples exemples abordés qui constituent l'intérêt principal de l'ouvrage.

Après un rappel très sommaire des bases théoriques, les auteurs traitent de deux points importants pour l'expérimentateur :

les facteurs dépendant de l'instrumentation et leur incidence sur l'interprétation des résultats ;

les facteurs fondamentaux affectant l'allure du spectre.

Le chapitre suivant est consacré à l'interprétation du spectre de photoélectrons induits par rayonnement ultraviolet et à la discussion des différents effets. Les résultats des auteurs constituent l'essentiel de cette partie mais sont complétés par de nombreuses références à d'autres travaux.

Le cinquième chapitre qui expose les phénomènes de déplacement chimique et la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X sera lu avec profit par les utilisateurs de plus en plus nombreux de l'E.S.C.A.

Les applications analytiques des deux types de spectroscopie sont ensuite abordées tant dans leur aspect qualitatif que dans leur aspect quantitatif.

Le dernier chapitre traite des formes de spectroscopie de photoélectrons moins connues et peu utilisées et en particulier de la spectroscopie Auger.

Ce livre très intéressant comporte de nombreuses références bibliographiques. Le seul reproche que l'on puisse faire est que la partie consacrée à la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ne soit pas suffisamment développée.

L'ouvrage de Baker et Betteridge constitue un excellent manuel pour les chercheurs qui utilisent l'une ou l'autre des deux techniques spectroscopiques. Il sera lu avec profit par tous ceux qui veulent s'informer des possibilités et des limitations actuelles de la spectroscopie de photoélectrons.

C. Leclère.

La chimie en solvants non aqueux,
par Bernard Tremillon,
publié par les Presses Universitaires de France, Paris 1971,
240 p.

L'eau, du fait de son abondance, a toujours été considérée comme le solvant primordial. Pourtant, son

emploi est limité et l'utilisation d'autres solvants pour la réalisation de certaines réactions chimiques ou électrochimiques grandit sans cesse.

Le but de cet ouvrage est d'exposer les idées générales permettant la compréhension, sur le plan théorique, des phénomènes de solvation en milieu non aqueux, afin de tirer profit au maximum des propriétés des différents solvants.

Après une présentation des divers types de solvants utilisables et une évocation des problèmes de solvation, l'auteur montre comment les théories ioniques utilisées pour le traitement des propriétés en solution aqueuse sont étendues aux autres solvants. L'auteur aborde ensuite la théorie de l'acido basicité et les phénomènes de protolyse, puis les autres systèmes d'échanges ioniques avec participation du solvant, enfin les systèmes oxydo-réducteurs.

Le dernier chapitre est consacré à un phénomène délicat et en pleine évolution : la corrélation entre les propriétés dans des solvants différents.

Ce livre devrait intéresser les chimistes organiciens qui utilisent des solvants non aqueux pour certaines de leurs opérations, les biochimistes qui peuvent tirer parti de certains solvants et les métallurgistes qui sont des utilisateurs de plus en plus fréquents des solvants non aqueux pour l'élaboration électrolytique de leurs matériaux.

P. Gaillot.

Basic principles of spectroscopy,
par Raymond Chang,
publié par McGraw-Hill, Düsseldorf 1971, 304 p., DM 62,80.

Cet ouvrage qui rassemble en trois cents pages les bases théoriques et les applications des principales techniques expérimentales de la spectroscopie est unique en son genre. L'intention de l'auteur est en fait de donner à des étudiants possédant déjà les notions de physique fondamentales un aperçu des diverses branches de la spectroscopie, ceci dans le double but de compléter un enseignement fragmentaire et d'aider à la compréhension des notions théoriques de cette discipline.

Les deux premiers chapitres sont consacrés à un rappel des bases théoriques essentielles et de la théorie des groupes appliquée à la symétrie moléculaire ; bien que traités de façon très concise, ils sont à la fois complets et clairs. Chacun des chapitres suivants présente l'une des treize principales branches de la spectroscopie. Pour chaque technique l'auteur expose à la fois les bases théoriques et expérimentales et les applications. Des problèmes et des références de lecture tant à des ouvrages classiques qu'au « Journal of Chemical Education » complètent chaque chapitre.

Les techniques décrites sont les suivantes : la résonance magnétique nucléaire ; la résonance quadripolaire nucléaire ; la spectroscopie Mössbauer ; la spectroscopie de spin électronique ; la spectroscopie de micro-onde ; la spectroscopie infrarouge et Raman ; la spectroscopie électronique des atomes ; la spectroscopie électronique des molécules diatomiques ; la spectroscopie électronique des molécules polyatomiques ; la fluorescence et la phosphorescence ; la dispersion rotatoire optique et le dichroïsme circulaire ; les lasers et les masers ; la spectroscopie de photoélectrons.

Malgré sa concision, l'exposé est clair et facilement compréhensible. On regrettera seulement que parmi les nombreux sujets traités ceux dont les applications sont les plus importantes ne soient pas traités plus longuement.

Quoi qu'il en soit il s'agit d'un livre très complet dont la présentation claire et les nombreux schémas rendent la

lecture aisée. Il est à conseiller à la fois comme introduction et comme complément à un cours de spectroscopie.

C. Leclère.

Guide de la sécurité, de la protection et de l'entretien (1972-1973), 4^e édition, publié par Pierre Johanet et ses fils, Paris, 950 p., 144,78 F.

La quatrième édition du *Guide de la sécurité, de la protection et de l'entretien* comporte 950 pages. Millésimé 1972-1973 puisqu'il ne doit désormais paraître que tous les deux ans, il rassemble un très grand nombre de renseignements mis à jour, portant sur tout ce qui concerne l'hygiène et la sécurité.

On y trouvera successivement :

- une première liste alphabétique des fabricants, fournisseurs et organismes divers ;
- un classement par article qui permet de connaître tous les fabricants d'un même matériel ;
- un autre classement alphabétique qui fournit l'essentiel des renseignements utiles sur les organismes, associations, syndicats et publications ;
- une liste nominale des ingénieurs et spécialistes en sécurité, ce qui permet de retrouver leur entreprise et la fonction qu'ils y exercent ;
- un autre répertoire qui regroupe, par département, les noms des différentes entreprises avec celui du responsable de la sécurité ; on y trouvera également les noms et adresses des organismes de Sécurité Sociale, Inspection du travail, Sapeurs-pompiers, etc...

Enfin, au chapitre documentation technique, l'éditeur a ajouté la réglementation de la protection contre l'incendie et les risques de panique dont une partie est fournie en complément du volume, sous forme d'affiches.

Y figurent également, comme dans les éditions précédentes, les principaux textes sur les risques d'incendie, des tableaux sur la détection des gaz, la réanimation (méthodes et matériels), la protection de la vue et la détection des rayonnements ionisants.

La diversité des sujets traités ainsi que la précision et la clarté des renseignements fournis font de ce guide un outil précieux pour les professionnels de la sécurité. Ajoutons que tous ceux qui ont ou qui devraient avoir le souci de cette sécurité (ingénieurs, chercheurs, etc...) y trouveront des indications utiles.

P. Fougeroux.

Chimie (Aide-Mémoire Dunod), Tome I : Mesures, Constantes Physiques des corps chimiques, par J. Jousset, préface de P. Piganiol, 89^e édition mise à jour par Milica Conkic, publié par Dunod, Paris 1971, 276 p., 9,60 F.

Cet aide-mémoire, remis à jour par Milica Conkic, présente les constantes physiques des corps chimiques. Sont successivement abordés : les mesures, l'atome, les données thermiques, les données optiques, les densités, les tensions de vapeur et l'azéotropisme, les solubilités, les solvants, les viscosités, les tensions superficielles, la toxicologie des composés chimiques industriels, quelques rappels physicochimiques et un formulaire général de mathématiques.

Par rapport aux éditions précédentes, très rapidement épuisées, le nombre de données s'est énormément accru et certaines propriétés ont été précisées. D'autre part M. Conkic a modifié et complété l'index alphabétique, permettant ainsi de retrouver beaucoup plus facilement une information.

Cet aide-mémoire Dunod est très précieux en permettant de fournir très rapidement un grand nombre de renseignements et, comme le souligne M. P. Piganiol

dans sa préface, c'est un outil indispensable à conserver à côté de soi, sur son bureau ou sur sa table de laboratoire.

P. Gaillot.

Introduction à la chromatographie, par J.-M. Bovvitt, A. E. Schwarting et R. J. Gritter, publié par Gauthier-Villars, Paris 1972, 196 p., 39 F.

La collection *Enseignement de la chimie* complète les sujets qu'elle couvre déjà par cette « Introduction à la chromatographie ».

L'ouvrage est une traduction d'un livre américain paru en 1968. Seules trois techniques y sont présentées : chromatographie sur couche mince, sur colonne et gaz-liquide.

Le volume est divisé en six chapitres : introduction, chromatographie sur couche mince et sur colonne (choix d'un système), chromatographie sur couche mince, chromatographie sur colonne, chromatographie gaz-liquide et « littérature de la chromatographie ». On regrettera tout d'abord qu'aucune présentation, même sommaire, des méthodes sur papier, par échanges d'ions ou gaz-solide, n'y figure.

Toutefois, après l'introduction qui présente un aperçu élémentaire des processus de partition et d'adsorption, on appréciera les chapitres chromatographie sur couche mince et sur colonne dont les aspects pratiques sont bien expliqués et illustrés de tableaux, photographies, graphiques, etc...

A la lecture du chapitre chromatographie gaz-liquide, il semblerait que cette technique soit le parent pauvre de l'exposé. Rien ou presque n'est dit sur les principes fondamentaux : volumes de rétention, efficacité de séparation, mesure de la H.E.P.T., etc... Par ailleurs, le choix des illustrations de ce chapitre est contestable. Ainsi, la photographie illisible d'un atténuateur de sortie pourrait être remplacée avantageusement par un schéma illustrant le principe de fonctionnement d'un catharomètre et d'un détecteur à ionisation de flamme. En fin d'ouvrage, une bibliographie permet de compléter les notions acquises. On regrettera que les références citées ne fassent appel qu'à des auteurs étrangers, à l'exception d'un livre paru chez le même éditeur. Une liste de fournisseurs d'équipements de matériel termine ce volume. En ce qui concerne les appareils de C.G.L., les sociétés Intersmat et Girdel semblent être ignorées des traducteurs.

Malgré certains défauts rencontrés dans le chapitre C.G.L., ce livre constitue une bonne introduction aux techniques de chromatographie les plus courantes. Les aspects pratiques qu'il présente intéresseront les étudiants et les techniciens débutants.

P. Fougeroux.

Chemical reaction engineering, second edition, par O. Levenspiel, publié par John Wiley et Sons, Chichester 1972, 578 p., £ 7.50.

Le génie des réactions chimiques dont le but est la mise en œuvre de ces réactions sur une échelle industrielle étudie les opérations nécessaires et la conception des appareils propres à leur réalisation.

Au cours de cette édification, trois types de questions vont surgir :

quelles informations sont nécessaires pour résoudre un problème ?

comment le résoudre au mieux ?

comment choisir une conception raisonnable parmi toutes les alternatives possibles ?

Pour répondre à ces questions l'auteur a mis l'accent sur des arguments qualitatifs : méthodes de conceptions simples, procédés graphiques et comparaison fréquente

des possibilités des principaux types de réacteurs. Cette approche, qui fait appel à une compréhension d'abord intuitive, stimule et guide l'utilisation des méthodes plus formelles. On appréciera particulièrement les schémas et les graphiques très nombreux qui illustrent le texte. De plus, les problèmes résolus et le grand nombre de petits exercices qui figurent à la fin de chaque chapitre permettent de préciser les notions acquises. Les connaissances mathématiques nécessaires à la compréhension de ce cours se limitent aux équations différentielles linéaires du premier ordre (équations cinétiques).

L'ouvrage comprend deux parties principales et, après une brève introduction, on trouvera :

pour l'étude des systèmes homogènes (chapitres 2 à 10) : les expressions cinétiques suggérées par la théorie et leur détermination expérimentale; l'application de ces expressions à la conception des réacteurs discontinus ou continus (à circulation idéale ou non),

pour l'étude des systèmes hétérogènes (chapitres 11 à 15) : les complications supplémentaires dans la conception des systèmes hétérogènes; une introduction à l'étude des problèmes spécifiques rencontrés dans les systèmes fluide-solide non catalytiques, les systèmes à deux fluides et les systèmes fluides catalysés par des solides. Pour chaque chapitre une liste de références permet au lecteur de consulter les ouvrages spécialisés ou les sources des exemples donnés dans le texte.

La clarté et le souci pédagogique de l'auteur seront très appréciés des enseignants et des étudiants intéressés aux problèmes de génie chimique et de cinétique homogène ou hétérogène rencontrés dans l'étude des réactions et la mise au point des réacteurs.

P. Fougeroux.

Données fondamentales pour la chimie,
par Olivier Kahn et Marie-France Koenig,
publié par Hermann, Paris 1972, 172 p., 28 F.

Quel est celui d'entre nous qui n'a pas perdu un temps précieux à rechercher une valeur numérique, tant au cours de ses études que dans la recherche ?

Les auteurs de ce petit ouvrage (172 p.) n'ont évidemment pas pu rassembler d'une manière exhaustive les données utiles au chimiste ou au physicochimiste. Ils présentent cependant un choix judicieux de celles qu'il est souvent difficile de trouver dans les « Handbooks » usuels.

Une partie importante est consacrée aux résultats de la théorie des groupes utiles au chimiste. On trouve également de nombreuses données spectroscopiques.

Il n'est pas possible ici de donner la table des matières de cet ouvrage mais nous citerons cependant aussi : le chapitre relatif aux unités (et à leurs valeurs dans le Système international);

celui donnant les rayons ioniques, atomiques et covalents;

les tables de caractères des doubles groupes; et enfin les énergies des orbitales atomiques des éléments et des ions des métaux de transition.

Ce bref aperçu montre à l'évidence l'intérêt de cet ouvrage pour le chercheur et l'enseignant.

Mais c'est peut-être l'étudiant (maîtrises de chimie et de chimie physique) qui tirera le maximum de profit. Il appréciera la grande clarté des tables et également le petit rappel théorique qui précède chaque chapitre et que les auteurs ont su rendre remarquablement clair tout en restant concis.

Enfin, détail d'importance, cet ouvrage de format « livre de poche » (et que l'on peut donc avoir toujours avec soi) est d'un prix très abordable (28 F).

Un succès.

R. Bonnaire.

Applied spectroscopy reviews, vol. 5,
par Edward G. Brame Jr.,
publié par Marcel Dekker, New York 1971, 360 p., \$ 19.50.

Ce volume est le cinquième dans la série *Applied Spectroscopy Reviews*. Tous publiés à partir de l'édition du journal, ces livres constituent un ensemble complet et facile à consulter d'articles écrits par d'éminents spécialistes dans un domaine qui recouvre toute la spectroscopie. Les dernières informations sur les principes et méthodes des différentes techniques physiques y sont présentées ainsi que des discussions sur leurs applications à la chimie.

Ainsi ce volume contient-il quatre importants articles :

1) *Spectroscopie de systèmes accepteur-donneur d'électrons*, par C. N. R. Rao, S. N. Bhat et P. C. Dwivedi, vue par différentes techniques : spectroscopie électronique d'absorption et d'émission, I.R., Raman, N.M.R., E.S.R. et basée sur plus de 500 références bibliographiques.

2) *Enregistrement de spectres I.R. à signaux de faible intensité* par Mid Low, J. C. McManus et L. Abrams.

3) *Application des techniques spectroscopiques à l'analyse structurale du charbon et du pétrole*, par J. G. Speight.

Une grande variété de techniques ont été envisagées : N.M.R., spectroscopie de masse, diffraction de rayons X, U.V., microscopie électronique.

4) *Résonance magnétique nucléaire de substances ferromagnétiques et antiferromagnétiques* de M. P. Petrov et E. A. Turov.

Organiciens, biochimistes, spectroscopistes, étudiants, qui utilisent la spectroscopie dans leur recherche, trouveront un grand intérêt à consulter ce livre.
M. Kern.

Index of vibrational spectra of inorganic and organometallic compounds, Vol. 1,
par N. N. Greenwood, E.J.F. Ross et B. P. Straughan,
publié par Butterworths, Londres 1972, 754 p., £ 15.00.

Cet ouvrage rassemble les références ayant trait aux spectres infrarouges et Raman des composés inorganiques et organométalliques publiées entre 1935 et 1960.

Une présentation claire et logique en rend l'usage aisé et rapide.

Dans chaque cas l'état physique du produit, la nature du spectre (infrarouge et Raman) et le domaine d'étude sont précisés.

Le soin qu'ont mis les auteurs à rassembler et à analyser plus de 3 000 références fait de ce livre une source très précieuse de renseignements. La parution annoncée d'un volume couvrant les années 1961-1966 est attendue avec impatience.

R. Bonnaire.

The early transition metals,
par D. L. Kepert,
publié par Academic Press, Londres 1972, 499 p., \$ 25.00.

La chimie des premiers métaux de transition (groupes IVa, Va, VIa) présente des caractères assez différents de ceux des autres métaux de la classification périodique. La possibilité de formation de cations très chargés contenant peu ou pas d'électrons « *d* » induit certaines de ces propriétés. Ainsi, la chimie des basses valences est remarquable en raison de l'existence de liaisons métal-métal, tandis que les plus hautes valences permettent la formation d'iso et d'hétéropolyanions en solution. De plus la coordinence de ces cations peut être souvent supérieure à 6, d'où la grande importance alors de la stéréochimie.

L'auteur a choisi de développer ces trois points. Le premier chapitre est consacré aux généralités sur ces propriétés : les conditions requises, tant pour l'établissement d'une liaison métal-métal ou la formation d'un isopolyanion, que pour l'existence d'une coordinence supérieure à 6, sont nettement dégagées et suivies de nombreux exemples. Chacun des chapitres suivants a pour objet de détailler et de différencier ces propriétés pour chacun des groupes de la classification. Chaque état d'oxydation est alors examiné, et les oxydes, halogénures, oxohalogénures et leurs complexes, isopolyanions et composés organométalliques sont décrits selon les procédés exposés plus haut. De nombreuses références sont données (2 500) et les structures des composés sont bien mises en valeur. Négligeant volontairement la non-stœchiométrie, qui n'apparaît pas comme spécifique des premiers métaux de transition, l'auteur fait le point sur ces métaux et leurs composés, qui ont pris tellement d'importance ces dernières années, tant en Catalyse ou en Chimie du Solide, qu'en Chimie de coordination. Cet ouvrage très complet et très clair devrait trouver une large diffusion auprès des étudiants « avancés » et des chercheurs travaillant dans ces domaines.

E. Bordes.

The electrochemistry of organic compounds,
par A. P. Tomilov et coll.,
publié par Israel program for scientific translations,
Jerusalem 1972, 628 p., \$ 32.00.

Cet ouvrage traite des réactions anodiques et cathodiques des composés organiques. Si la cinétique et les mécanismes des réactions électrochimiques sont quelquefois étudiés en détail, l'accent est mis essentiellement sur les applications pratiques en synthèse organique.

Le livre comprend quatre parties subdivisées en plusieurs chapitres. Les principes fondamentaux de la cinétique électrochimique, l'appareillage et les méthodes expérimentales forment la première partie. La deuxième partie concerne les réactions cathodiques : réduction des liaisons multiples carbone-carbone, des composés à fonction azotée, des dérivés halogénés, sulfurés et arséniés. La troisième partie est consacrée à l'oxydation électrochimique et aux réactions anodiques de substitution et de condensation. Les auteurs abordent dans la quatrième partie les processus électrolytiques secondaires; elle est divisée en trois chapitres concernant respectivement la préparation et les réactions électrochimiques des dérivés organo-métalliques, les réactions des radicaux et ions formés par électrolyse et enfin les méthodes indirectes d'oxydation et de réduction électrochimique (amalgames, carrier catalysts).

L'arrêt de la bibliographie à 1964 et l'impossibilité d'accéder à près de 30 % des ouvrages cités (ex. : chapitre IX, référence 52 : Desudenko N. I. Thèse, Alma-Ata 1951) constituent des points faibles.

Ces livres viennent de paraître
(Rubrique trimestrielle)

Academic Press
24-28 Oval Road, London NW 1

Challenging problems in organic reaction mechanisms
par D. Ranganathan
et S. Ranganathan
(Indian Institute of Technology,
Kanpur, India)
172 p.; \$ 7,50 (Déc. 1972)

Carbon-13 NMR spectroscopy
par J.-B. Stothers
(University of Western Ontario,
London, Canada)
574 p.; \$ 24,00 (Déc. 1972)

Rare carth intermetallics
par W. E. Wallace
(University of Pittsburgh, Pennsylvania)
250 p. (Déc. 1972)

Nucleotide Metabolism
par J. F. Henderson
et A. R. P. Paterson
(Cancer Research Unit, University of
Alberta, Canada)
308 p.; \$ 15,00 (Déc. 1972)

Néanmoins ce livre, de présentation agréable, intéressera les spécialistes d'électrochimie organique et les organiciens.

J. Armand.

Physics of electrolytes, vol. 1 : Transport Processes in Solid Electrolytes,
par J. Hladik,
publié par Academic Press, Londres 1972, 516 p., 11 £
ou 34 \$.

Il ne fait pas de doute que cet ouvrage consacré aux propriétés des électrolytes solides répond à un besoin réel puisqu'il s'agit d'une synthèse de différents domaines d'actualité ordinairement développés dans des départements scientifiques distincts. On y trouve en effet des contributions provenant des études structurales et thermodynamiques des solides, des propriétés des surfaces, des processus de transport dans les cristaux ioniques, les verres, ainsi que dans les membranes échangeuses d'ions. Grâce à cette synthèse chaque spécialiste peut se rendre compte des retombées de son propre apport dans un vaste domaine présenté sous le dénominateur commun qui est l'électrochimie de l'état solide.

Le mérite de l'éditeur Hladik a été de s'entourer pour ce premier tome d'une équipe de spécialistes internationaux aptes à présenter chacun des chapitres sous son aspect le plus avancé. L'ouvrage est divisé en deux grandes parties : la première partie, fondamentale, comprend d'abord deux premiers chapitres qui constituent un exposé classique, sur la structure des différents types de solides, la théorie des bandes, les termes d'énergie de cohésion, ainsi que les propriétés des solides ioniques. Ensuite, un troisième chapitre fondamental traite de la thermodynamique statistique des solutions solides avec une orientation particulière concernant la formation de paires de défauts. Puis un exposé de microanalyse nucléaire décrit la structure superficielle des métaux ainsi que les propriétés de la pellicule d'oxyde. La seconde partie, nettement plus importante, constitue un ensemble particulièrement homogène et complet des propriétés de transport ioniques dans les solides. Grâce à la participation d'une excellente équipe de spécialistes, cette partie traite les concepts fondamentaux intervenant dans les processus de transport dans les cristaux ioniques, l'aspect expérimental et théorique des phénomènes de diffusion, de la conductibilité électrique ainsi que des nombres de transport dans des composés ioniques à structure presque parfaite. Enfin, les deux derniers chapitres décrivent les processus de transport dans deux cas importants du point de vue des applications, c'est-à-dire les verres et les membranes échangeuses d'ions.

Ce premier tome de *Physics of Electrolytes* est donc d'une grande qualité principalement par son homogénéité et par cette présentation unitaire des propriétés de l'ensemble des électrolytes solides.

M. Chemla.

Advances in organic chemistry and radiochemistry. Vol. 15

par H. J. Emeléus
et A. G. Sharpe
(University Chemical Laboratory,
Cambridge, England)
454 p.; \$ 24,00 (Déc. 1972)

Oxidation in organic chemistry. Part B

par W. S. Trahanovsky
(States University Ames, Iowa)
250 p. (Déc. 1972)

Data analysis in biochemistry and biophysics

par M. E. Magar
(University of Wisconsin, Madison)
506 p.; \$ 24,00 (Déc. 1972)

Interatomic potentials

par I. M. Torrens
(Centre d'Études Nucléaires de Saclay)
256 p.; \$ 14,00 (Nov. 1972)

Theory of pharmaceutical systems

Vol. 1 : General principles
Vol. 2 : Heterogeneous systems
par J. T. Carstensen
(School of Pharmacy, University of
Wisconsin, Madison)
Vol 1 : 271 p. (Déc. 1972)
Vol. 2 : 355 p. (Janv. 1973)

Organic functional group preparations. Vol. 3

par S. R. Sandler
(The Borden Chemical Company,
Philadelphia, Pennsylvania)
et W. Karo
(Huntingdon Valley, Pennsylvania)
520 p.; \$ 24,50 (Déc. 1972)

Advances in quantum chemistry. Vol. 7

par P.-O. Löwdin
(Uppsala University, Sweden)
425 p. (Déc. 1972)

High pressure liquid chromatography : biochemical and biomedical applications

par P. R. Brown
(Brown University, Providence,
Rhode Island)
212 p.; \$ 11,50 (Déc. 1972)

Differential thermal analysis. Vol. 2 : applications

par R. C. Mackenzie
(The Macaulay Institute for Soil
Research, Aberdeen, Scotland)
608 p.; £ 12,50 (Déc. 1972)

The determination of sulphur-containing groups. Vol. 1

par M. R. F. Ashworth
(University of the Saarland, Saarbrücken)
150 p.; £ 3,20 (Déc. 1972)

Essays in chemistry. Vol. 4

par J. N. Bradley
(University of Essex, Colchester,
England)
R. D. Gillard
et R. F. Hudson
(University of Kent at Canterbury,
England)
148 p.; £ 2,00 (Déc. 1972)

Particle Growth in suspensions

par A. L. Smith
(Liverpool Polytechnic, England)
306 p.; £ 7,00 (Janv. 1973)

Azoulay

12, rue du Jura, 75013 Paris

Principes des méthodes chromatographiques

par R. L. Munier
(C.N.R.S., Institut Pasteur, Paris)
173 p.; 73,00 F

Gauthier-Villars et Dunod

92, rue Bonaparte, 75006 Paris

Spectrophotométrie de flamme

par P. Pruvot
209 p.; 250 F

Introduction à la physique de l'état solide

par C. Kittel
(Université de Californie, Berkeley)
et A. Honnart
(Harvard University)
778 p.; 79 F

Les bases scientifiques du génie chimique

par P. Benedek
(Université L. Eötvös, Budapest)
et A. Laszlo
(Université Veszprém, Hongrie)
492 p.; 120 F

Georg Thieme Verlag, Stuttgart

Reactiones Organicae

Organische reaktionen und methoden
par H. J. Ziegler
(Basel)
D.M. 96 (ISBN 3 13 4297 01 9)

Methodicum Chemicum

Kritische Übersicht bewährter
Arbeitsmethoden und ihre
Anwendung in Chemie,
Naturwissenschaft und Medizin
par F. Korte
(Technische Universität, München)
1 280 p.; DM 496 (ISBN 3 13 480101 9)

Environmental quality and safety. Vol. 2

par F. Coulston
(Institute of Experimental Pathology and
Toxicology, Albany N.Y.)
et F. Korte
(Technische Universität München)
320 p.; DM 58 (ISBN 3 13 498 001 0)

Structure and properties of polymers

par H. V. Boenig
(Saint-Louis, Missouri)
293 p.; DM 50 (ISBN 3 13 493 301 2)

John Wiley and Sons

Baffins Lane, Chichester, Sussex

Block and Graft copolymerization. Vol. 1

par R. J. Ceresa
(The Polytechnic of the South Bank,
London)
360 p.; £ 7,75

Assay of vitamins in pharmaceutical preparations

par Manzur-ul-Haque Hashmi
(Council of Scientific and Industrial
Research Laboratories, Lahore, Pakistan)
592 p.; £ 10,50

Carbenes. Vol. 1

par M. Jones Jr
(Princeton University, New Jersey)
et R. A. Moss
(Massachusetts Institute of Technology)
368 p.; £ 10,50

Proceedings of the international symposium on atomic, molecular and solid - state theory and quantum biology (Sanibel Island, Floride, 1972)
490 p.; approx. £ 10,60

The particle atlas (Second edition)

Vol. 1 : Principles, instrumentation and techniques
Vol. 2 : Light microscopy atlas
par W. C. McCrone
et J. G. Delly
(Mc Crone Associates, Chicago)
Vol. 1 : £ 27,50 (Ref. 0250 40013 9)
Vol. 2 : £ 31,25 (Ref. 0250 40019 7)

Chemistry and biology of peptides

par J. Meienhofer
(Harvard Medical School)
500 p.; approx. £ 9,95

Experimental methods in biophysical chemistry

par C. Nicolau
(University of Craiova, Romania)
664 p.; approx. £ 13,50

Analytical chemistry of fluorine

par N. S. Nikolaev et coll.
(Traduit du russe)
191 p.; approx. £ 9,20

Carbonium ions. Vol. 4. Major types

par G. A. Olah
(Case Western Reserve University)
et P. von R. Schleyer
(Princeton University)
512 p.; approx. £ 11,80

Vibrational spectra of polyatomic molecules

par L. M. Sverdlov et coll.
(Traduit du russe)
Approx. £ 18,40

- Elucidation of organic structures by physical and chemical methods (Second edition. Part. 2) par K. W. Bentley (Reckitt and Colman, England) et G. W. Kirby (Loughborough University of Technology) 592 p.; approx. £ 11,50
- Acridines (Second edition) par R. M. Acheson (University of Oxford) 944 p.; approx. £ 31,30 (Ref. 0471 37753 8)
- Microprobe analysis par C. A. Anderson (Hasler Research Center, U.S.A.) 576 p.; approx. £ 11,60 (Ref. 0471 02835 5)
- The total synthesis of natural products Vol. 1 par J. Ap Simon (Carleton University, Canada) 560 p.; approx. £ 11,05 (Ref. 0471 03251 4)
- Condensed pyridazines including cinnolines and phtalazines par R. N. Castle (Brigham Young University) 976 p.; approx. £ 33,45 (Ref. 0471 38211 6)
- Proteins : structure and function Vol. 1 et 2 par M. Funatsu (Kyusher University, Fukuoka) K. Hiromi (Kyoto University, Kyoto) K. Imahori (University of Tokyo) T. Murachi (Nagoya City University) et K. Narita (Osaka University) Vol. 1 : 375 p.; £ 8,35 (Ref. 0470 28770 5) Vol. 2 : 265 p.; £ 6,35 (Ref. 0470 28771 3)
- Advances in enzymology. Vol. 37 par A. Meister (Cornell University Medical College) 848 p.; approx. £ 8,75 (Ref. 0471 59172 6)
- Analytical chemistry of selenium and tellurium par I. I. Nazarenko et A. N. Ermakov (Traduit du russe) 249 p.; approx. £ 9,35 (Ref. 7065 1256 1)
- Drug analysis by thin-layer chromatography and microscopy par E. Stahl (Institute of Pharmacognosy and Analytical Phytochemistry Saarbrucken) 240 p.; £ 8,85 (Ref. 0250 97521 1)
- Lange und Springer* 1 Berlin 33. Heidelberger Platz 3
- Advances in polymer science. Vol. 11 180 p.; DM 88; \$ 28,0 (ISBN 3 540 06054 5)
- Structure and bonding. Vol. 13 230 p.; DM 72; \$ 23,0 (ISBN 3 540 06125 8)
- Marcel Dekker, Inc.* 95 Madison Avenue, New York, N.Y. 10016 14 Craufurd Rise, Maidenhead, Berkshire, SLG 7 LX England
- Spectroscopy and kinetics (Computers in chemistry and instrumentation series, vol. 3) par J. S. Mattson (Rosentiel School of Marine, University of Miami) H. B. Mark, Jr. (University of Cincinnati, Ohio) et H. C. Mac Donald, Jr. (Koppers Company, Monroeville, Pennsylvania) 332 p.; \$ 19,75
- Chemical modification of papermaking fibers. Vol. 4 par K. Ward, Jr. (Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wisconsin) 256 p.; \$ 14,50
- Electroanalytical chemistry. Vol. 6 par A. J. Bard (University of Texas at Austin) 384 p.; \$ 23,50
- Water and water pollution handbook Vol. 4 par L. L. Ciaccio (School of Theoretical and Applied Science, Ramapo College of New Jersey, Mahwah) 512 p.; \$ 29,50
- Pesticide formulations par W. Van Valkenburg (3 M Company, Saint-Paul, Minnesota) 488 p.; \$ 29,50
- The steel industry and the environment par J. Szekely (Center for Process Metallurgy, The Sate University of New York at Buffalo) 304 p.; \$ 25,75
- Masson, 120, boulevard Saint-Germain, 75006 Paris*
- Comprendre et appliquer la thermodynamique par H. Demange G. Germain et M. Notin 288 p.; 54 F (Déc. 1972)
- Équations fondamentales de l'aérothermochimie par M. Barrère et R. Prud'homme 256 p.; 160 F (Déc. 1972)
- Éléments de chimie minérale par H. Wahl 184 p.; 52 F (Déc. 1972)
- Diagrammes de phase et stœchiométrie (Séminaires de chimie de l'état solide, 1971-1972) Textes réunis par J. P. Suchet 196 p.; 96 F
- Introduction à la prospection géochimique des gîtes métallifères par C. L. Granier 152 p.; 96 F
- Propriétés électroniques des métaux et alliages (École d'été de Royan, 1971) 544 p.; 180 F
- Actualités de chimie analytique. 22^e série par J. A. Gautier P. Malangeau et F. Pellerin 156 p.; 108 F
- Pergamon Press* Headington Hill Hal, Oxford OX 3 OBW
- Industrial gases par N. Booth £ 1,35 (Ref. f 16860 4)
- Drying principles and practice par R. B. Keey £ 10,00 (Ref. h 1690 3)
- Chemistry and biochemistry of the sulfhydryl groups in aminoacids, peptides and proteins par M. Friedman £ 7,50 (Ref. h 16845 0)
- Progress in the chemistry of fats and other lipids Vol. 14. Part 1 : Chemistry and biochemistry of phytanic, pristanic and related acids par R. T. Holman £ 1,30 (Ref. f 17130 3)
- Principles of quantum chemistry par D. V. George £ 5,75 (Ref. h. 16925 2)
- Progress in reaction kinetics. Vol. 7 Part 1 : Ion association in proton transfer reactions par K. R. Jennings et R. B. Cundall Part 1 : £ 1,75 (Ref. f 17037 4)

The Butterworth Group
88 Kingsway, London WC2B 6AB

MTP International review of science
Vol. 2 : Molecular structure and properties
par **G. Allen**
(University of Manchester)
276 p.; £ 10,0 (Ref. 0408 70263 X)

MTP International review of science
Vol. 7 : Surface chemistry of colloids
par **M. Kerker**
(Clarkson College of Technology, New York)
318 p.; £ 10,0 (Ref. 0408 70268 0)

MTP International review of science
Vol. 10 : Thermochemistry and thermodynamics
par **H. A. Skinner**
(University of Manchester)
272 p.; £ 10,0 (Ref. 0408 70271 0)

MTP International review of science
Vol. 11 : Chemical crystallography
par **J. M. Robertson**
(FRS University of Glasgow)
358 p.; £ 10,0 (Ref. 0408 70272 9)

Modern aspects of electrochemistry
Vol. 18
par **J. O'M. Bockris et B. E. Conway**
358 p.; £ 13,0 (Ref. 0408 70432 2)

Techniques of high resolution NMR spectroscopy
par **W. McFarlane et R. F. M. White**
(Sir John Cass School, City of London Polytechnic)
160 p., £ 3,50 (Ref. 0408 70414 4)

Metallurgical microscopy
par **H. Modin et S. Modin**
(Institute for Metals Research, Stockholm)
484 p.; £ 12,0 (Ref. 0408 70341 5)

Progress in organic chemistry. Vol. 8
par **W. Carruthers**
(University of Exeter)
et **J. K. Sutherland**
(University of Manchester)
384 p.; £ 9,50 (Ref. 0408 70382 2)

Control of sulphides in sewerage systems
par **D. K. B. Thistlethwayte**
(Metropolitan Water Sewerage and Drainage Board, Sydney)
192 p.; £ 8,0 (Ref. 0409 48450 5)

Advances in fluorine chemistry. Vol. 7
par **H. H. Hyman**
(Argonne National Laboratory)
R. D. Peacock
(University of Leicester)

et **J. C. Tatlow**
(University of Birmingham)
214 p.; £ 8,0 (Ref. 0408 70404 7)

Coordination chemistry : experimental methods
par **K. Burger**
(Eötvös Lorand University, Budapest)
370 p.; £ 5,0 (Ref. 0408 70205 2)

Modern physical chemistry : an introductory text
par **H. Block et A. K. Holliday**
(University of Liverpool)
320 p.; £ 3,0 (Ref. 0408 70372 5)

MTP International review of science
Organic chemistry series one

Volume 1 : Structure determination in organic chemistry
par **W. D. Ollis**
(University of Sheffield)
300 p.; £ 10,0 (Ref. 0408 70275 3)

Volume 2 : Aliphatic compounds
par **N. B. Chapman**
(University of Hull)
300 p.; £ 10,0 (Ref. 0408 70276 1)

Volume 3 : Aromatic compounds
par **H. Zollinger**
(Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich)
300 p.; £ 10,0 (Ref. 0408 70277 X)

Volume 4 : Heterocyclic compounds
par **K. Schofield**
(University of Exeter)
300 p.; £ 10,0 (Ref. 0408 70278 8)

Volume 5 : Alicyclic compounds
par **W. Parker**
(University of Stirling)
300 p.; £ 10,0 (Ref. 0408 70279 6)

Volume 6 : Amino acids, peptides and related compounds
par **D. H. Hey et D. I. John**
(King's College, University of London)
300 p.; £ 10,0 (Ref. 0408 70280 X)

Volume 7 : Carbohydrates
par **G. O. Aspinall**
(Trent University, Ontario, Canada)
300 p.; £ 10,0 (Ref. 0408 70281 8)

Volume 8 : Steroids
par **W. F. Johns**
(Searle and Co, Illinois)
300 p.; £ 10,0 (Ref. 0408 70282 6)

Volume 9 : Alkaloids
par **K. F. Wiesner**
(University of New Brunswick, Canada)
300 p.; £ 10,0 (Ref. 0408 70283 4)

Volume 10 : Free radical reactions
par **W. A. Waters**
(University of Oxford)
300 p.; £ 10,0 (Ref. 0408 70284 2)

Index Volume
£ 5,0 (Ref. 0408 70297 4)

MTP International review of science
Physical chemistry series one set

Volume 6 : Electrochemistry
par **J. O'M. Bockris**
(University of Pennsylvania)
300 p.; £ 10,0 (Ref. 0408 70267 2)

Volume 12 : Analytical Chemistry
Part 1
par **T. S. West**
(Imperial College, London)
300 p.; £ 10,0 (Ref. 0408 70273 7)

Volume 13 : Analytical chemistry
Part 2
par **T. S. West**
(Imperial College, London)
250 p.; £ 10,0 (Ref. 0408 70274 5)

Index Volume
300 p.; £ 5,0 (Ref. 0408 70296 6)

Spectroscopic exercises in organic chemistry
par **A. N. Mason A. Bhati et J. Cask**
(University of Liverpool)
154 p.; £ 1,90 (Ref. 0408 70457 8)

I.U.P.A.C. Chemistry of natural products. VIII (New Delhi, 1972)
184 p.; £ 5,25 (Ref. 0408 70437 3)

I.U.P.A.C. Magnetic resonance (Rehovot-Jerusalem, 1971)
386 p.; £ 11,0 (Ref. 0408 70422 5)

Mechanical testing of plastics
par **S. Turner**
(Plastics Division, I.C.I.)
190 p.; £ 5,0 (Ref. 0592 00076 1)

Walter de Gruyter
Genthiner Strasse 13, D 1000 Berlin 11,
Postfach 110240

Massanalyse
par **G. Jander K. F. Jahr et H. Knoll**
359 p.; DM 12,80 (ISBN 11 004 452 8)

Ces livres paraîtront prochainement
(Rubrique trimestrielle)

John Wiley and Sons

Baffins Lane, Chichester, Sussex

NMR Spectra of simple heterocycles

par **T. J. Batterham**

(Australian National University,
Canberra)

512 p.; approx. £ 16,60
(Ref. 0471 05702 9)

Reaction mechanisms in organic analytical chemistry

par **K. A. Connors**

(University of Wisconsin)

640 p.; approx. £ 9,25
(Ref. 0471 16845 9)

Polyvinyl alcohol : properties and applications

par **C. A. Finch**

(Croda Polymers, Luton)

620 p.; approx. £ 12,0
(Ref. 0471 25892 X)

Progress in bioorganic chemistry Vol. 2

par **E. T. Kaiser**

et **F. J. Kezdy**

(University of Chicago)

288 p.; approx. £ 7,35
(Ref. 0471 45486 9)

Analysis of organic pollutants in water and wastewater

par **W. Leithe**

(The Austrian Nitrogen Company)

224 p.; approx. £ 7,65
(Ref. 0250 40000 6)

The particle atlas (Second edition)

Vol. 3 : Electron microscopy atlas

Vol. 4 : Handbook for analysis

par **W. C. McCrone**

et **J. G. Delly**

(Mc Crone Associates, Chicago)

Vol. 3 : £ 31,25 (Ref. 0250 40020 0)

Vol. 4 : £ 30,00 (Ref. 0250 40021 9)

Regulation in metabolism

par **E. A. Newsholme**

(Oxford University)

324 p.; approx. £ 6,00
(Ref. 0471 63530 8)

Hard and soft acids and bases

par **R. G. Pearson**

(Northwestern University)

447 p.; approx. £ 8,75
(Ref. 0471 67534 2)

Advances in chemical physics. Vol. 23

par **I. Prigogine**

(University of Brussels)

et **S. A. Rice**

(The James Franck Institute, Chicago)

368 p.; £ 9,95 (Ref. 0471 69927 6)

Marcel Dekker, Inc.

*95 Madison Avenue, New York,
N.Y. 10016*

*14 Craufurd Rise, Maidenhead,
Berkshire, SLG 7 LX England*

Practical fluorescence

par **G. G. Guilbault**

(Louisiana State University,
New Orleans)

680 p.; \$ 29,50

Methods of neurochemistry. Vol. 4

par **R. Field**

(Creighton University Medical School,
Omaha, Nebraska)

280 p.; \$ 22,75

Applied spectroscopic reviews. Vol. 6

par **E. G. Brame Jr**

(E.I. du Pont de Nemours, Wilmington)

398 p.; \$ 21,50

Catalysis reviews. Vol. 7

par **H. Heinemann**

(Mobil Research and Development
Corporation, Princeton, New Jersey)

228 p.; \$ 21,50

Reviews in macromolecular chemistry Vol. 9

par **G. B. Butler**

(University of Florida)

K. F. O'Driscoll

(University of Waterloo, Ontario,
Canada)

et **M. Shen**

(University of California at Berkeley)

380 p.; \$ 21,50

Pergamon Press

Headington Hill Hal, Oxford OX 3 OBW

Sulphide catalysts : their properties and applications

par **O. Weisser**

et **S. Landa**

Approx. £ 10,0 (Ref. h 17556 2)

Progress in solid state chemistry. Vol. 8

par **H. Reiss**

et **J. O. McCaldin**

Approx. £ 12,0 (Ref. h 17147 8)

Organicum : practical handbook of organic chemistry

par **B. J. Hazzard**

Approx. £ 6,0 (Ref. h 12789 4)

An introduction to spectroscopic methods for the identification of organic compounds. Vol. 2

par **F. Scheinmann**

Approx. £ 2,50 (Ref. h 16719 5)

Chemistry of organolithium compounds

par **B. J. Wakefield**

Approx. £ 9,0 (Ref. h 17640 2)

Progress in NMR spectroscopy. Vol. 9-10

par **J. W. Emsley**

Vol. 9 : approx. £ 9,0 (Ref. h 17704 2)

Vol. 10 : approx. £ 8,0 (Ref. h 17705 0)

Electronic structure of molecules

par **R. J. Firth**

Approx. £ 4,00 (Ref. h 17714 X)

Progress in reaction kinetics. Vol. 7

Part 2 : Modulation techniques in chemical kinetics

par **K. R. Jennings**

et **R. B. Cundall**

Approx. £ 2,50 (Ref. f 17151 6)

Quantum mechanics methods and basic applications

par **R. McWeeny**

Approx. £ 4,50 (Ref. h 16794 2)

The Butterworth Group

88 Kingsway, London WC2B 6AB

Analytical emission spectroscopy Vol. 1 : Fundamentals

par **J. Mika**

(Technical Department for Heavy
Industry, Miscolce, Hungary)

et **T. Torok**

(Eötvös Lorand University, Budapest)

576 p.; £ 9,0 (Ref. 0408 70163 3)

Evaluated kinetic data for high temperature reactions. Vol. 2

Homogeneous gas phase reactions of the H₂-N₂-O₂ systems

par **D. L. Baulch**

D. D. Drysdale

et **D. G. Horne**

(University of Leeds)

Thermodynamic data for sulphides, selenides and tellurides

par **K. Mills**

(National Physical Laboratory,
Teddington, Middlesex)

832 p.

I.U.P.A.C. Analytical chemistry 3 (Brasov 1971)

148 p.; £ 4,30 (Ref. 0408 70389 X)

I.U.P.A.C. Chemistry in evolution and systematics (Strasbourg, 1972)

I.U.P.A.C. Photochemical processus in polymer chemistry (Leuven, 1972)

I.U.P.A.C. Coordination chemistry XIV (Toronto, 1972)

Walter de Gruyter

*Genthiner Strasse 13, D 1000 Berlin 11,
Postfach 110240*

Adsorption. Eine Einführung in die Problem der Adsorption

par **K. Hauffe**

(Institut für Physikalische Chemie der
Universität Göttingen)

et **S. R. Morrison**

(Stanford Research Institute,
California)

250 p.; DM 36 (ISBN 3 11 003958 3)

On-line Rechner in der Chemie (Fourierspektroskopie)

par **D. Ziessow**

(Institut für Physikalische Chemie der
Technischen Universität, Berlin)

200 p.; DM 50 (ISBN 3 11 003952 4)

Clinical biochemistry

par **H. C. Curtius**

(Universitäts-Kinderklinik, Zürich)

et **M. Roth**

(Hopital Cantonal Universitaire,
Genève)

900 p.; DM 175 (ISBN 3 11 001622 2)

Courrier des lecteurs

Pour l'élaboration de l'« Actualité Chimique », la Rédaction a tenu compte des suggestions présentées par des Membres de notre Société. En hommage au Doyen de notre Conseil d'Administration, nous publions ci-dessous une lettre que M. Jacques Duclaux avait envoyée au Président en réponse à une circulaire

Paris, le 7 juin 1971

Monsieur le Président,

Dans sa circulaire du 22 avril, le Bureau de la Société invite les membres à présenter des suggestions pour l'amélioration du Bulletin bimensuel. Il contient déjà de très bonnes choses. Je pense que, sans le prendre comme modèle, il pourrait s'inspirer du bulletin « L'Astronomie » de la Société astronomique, qui s'est trouvée en face du même problème. Elle l'a résolu en développant la partie essentielle, qui intéresse le plus grand nombre, et en mettant en deuxième position ce qui intéresse le petit nombre, quelquefois une seule personne. La présentation est qualifiée d'austère. Ce n'est pas la présentation qui est austère, c'est le contenu. La plus grande partie du Bulletin est constituée par des résumés de travaux exécutés dans les diverses Sections ou présentés à divers colloques. La lecture en est souvent décevante. On tourne des pages et des pages sans trouver autre chose que des faits particuliers et on est découragé. Il n'est pas question de supprimer ces résumés. Mais ils devraient être mis, comme dans l'Astronomie, tout à la fin; et les caractères sont bien assez gros. J'ai reçu à cet égard des conseils d'un éditeur, aujourd'hui disparu, M. Freymann. Si vous devez, m'a-t-il dit, mettre des calculs dans vos livres, mettez-les à la fin. Sinon le lecteur aura l'impression qu'il ne comprendra rien sans passer par ces calculs, qui très souvent le rebutent. Créer une revue, et surtout illustrée? Cela coûtera très cher pour un succès problématique. Il n'y a pas en France assez de chimistes amateurs pour faire vivre une Revue.

du Bureau de la Société Chimique de France.

Que nos lecteurs trouvent dans cette rubrique la possibilité d'aborder tous les problèmes concernant les divers aspects de la chimie et de présenter les réflexions que leur inspirent les articles publiés dans cette nouvelle revue.

Ce qui pourrait être considérablement développé, ce sont les mises au point. Il ne faut pas se faire d'illusions. La chimie française compte dans la chimie mondiale pour une proportion entre 5 et 10 %. En se bornant à elle, on ignore donc entre 90 et 95 % de ce qu'on voudrait savoir. Les mises au point peuvent y remédier; ou bien elles seront payées, ou bien il sera convenu avec le C.N.R.S. qu'une mise au point sera considérée comme un travail original. On en trouvera de toutes faites dans les deuxièmes thèses qui sont actuellement perdues. Elles devraient être rédigées vers la pratique et non vers des théories toujours discutables. S'il s'agit d'un procédé nouveau, montrer à quoi il sert. S'il s'agit d'une doctrine, montrer quel est le problème pratique qu'elle aide à résoudre.

Le bulletin actuel est beaucoup trop théorique. Si on a eu la patience de le lire jusqu'au bout, on pense « Mais qu'est-ce que tout cela peut bien me faire? »

L'idée de donner une liste, sans commentaires, des livres nouveaux semble excellente; un accord avec les éditeurs doit être possible. Chaque livre devrait être signalé plusieurs fois, dans autant de numéros, car s'il est signalé une fois seulement il échappe à la plupart des lecteurs.

Enfin, pour la publicité, on ne peut pas se contenter de la méthode actuelle qui est inefficace. Le rendement pourrait être bien augmenté, dans l'intérêt commun des constructeurs et des utilisateurs. Mais ce sujet devrait être traité à part.

Avec l'assurance de mes sentiments dévoués.

*J. Duclaux
Professeur Honoraire au Collège de France*

Communiqués et informations

Conférences de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette

Lundi 7 mai 1973, à 11 heures, à l'amphithéâtre de l'I.C.S.N., M. A. J. Birch (Res. School of chem. The Australian Nat. Univ. Canberra, Australie) : *Biosynthetic hypotheses in structure determination (more detailed consideration of brevianamides, nystatin, phomazarin, etc...)*

Vendredi 11 mai 1973, à 11 heures, à l'amphithéâtre de l'I.C.S.N., M. A. I. Scott (Yale University, U.S.A.) : *Biosynthesis of vitamin B₁₂*

Jeudi 17 mai 1973, à 11 heures, à l'amphithéâtre de l'I.C.S.N., M. E. Brown (Université du Mans) : *Recherches sur la synthèse totale de la carpaïne et de l'azimine*

Vendredi 25 mai 1973, à 11 heures, à l'amphithéâtre de l'I.C.S.N., M. M. Akhtar (Department of physiology and biochemistry, Southampton, England) : *Enzymic studies on the mechanism of porphyrin biosynthesis*

Mardi 5 juin 1973, à 11 heures, à l'amphithéâtre de l'I.C.S.N., M. J. Parello (Faculté des Sciences de Montpellier) : *Études par R.M.N. de conformations et d'interactions dans le domaine de macromolécules biologiques*

Séminaires du Groupe des laboratoires du C.N.R.S. de Thiais

Lundi 14 mai, 1973, à 10 heures, (Auditorium, 2, rue Henri-Dunant, 94 Thiais), M. J. Reisse :

Résonance magnétique nucléaire du carbone 13. Généralités et applications en chimie structurale

Lundi 18 juin 1973, à 10 heures, (Auditorium, 2, rue Henri-Dunant, 94 Thiais), M. J. C. Chottard : *Essais de fonctionnalisation sélective d'une oléfine coordonnée*

Séminaires de l'École Normale Supérieure

Les séances ont lieu dans la Salle des conférences du Laboratoire de chimie (rez-de-chaussée), 24, rue Lhomond, Paris-5^e.

Mardi 15 mai 1973, à 17 h 30, M. S. Sicsic : *Utilisation d'amines à structure rigide pour l'étude de quelques facteurs pouvant influencer la réaction de quaternisation.*

Mardi 29 mai 1973, à 17 h 30, Mme N. Moreau : *La chromatographie d'affinité : Application à la purification d'enzymes inactivant les antibiotiques.*

Information et documentation De la chimie à l'action thérapeutique

Un séminaire sur ce thème est organisé par la Société Droit et Pharmacie (19, rue Louis-le-Grand, 75002 Paris) les 7 et 8 mai, à l'hôtel P.L.M. Saint-Jacques (17, boulevard Saint-Jacques, 75014 Paris).

Pour tous renseignements, s'adresser à Mlle Odile Mathieu (Droit et Pharmacie) Tél. : 073.42.86.

Stage de chimie de coordination

Ce stage, organisé par l'A.D.E.R.P., sous le patronage de MM. H. Normant, Membre de l'Institut et F. Gallais, Correspondant de l'Institut, aura lieu du 9 au 17 mai 1973 dans le Bâtiment des colloques (338) du Centre Universitaire d'Orsay. Le programme est le suivant :

Mercredi 9 mai 1973

9 heures, P. Lacombe (Président du Comité de perfectionnement de l'A.D.E.R.P.) :
Les bases fondamentales et les méthodes de la chimie des complexes.
9 h 15, F. Gallais (C.N.R.S.) :
Introduction à la chimie de coordination.
10 h 45, R. Poilblanc (Université de Toulouse) :
Les complexes métalliques : vue d'ensemble.
14 heures, O. Kahn (C.N.R.S.) :
La théorie du champ de coordinats.
15 h 15, A. Veillard (C.N.R.S.) :

La théorie des orbitales moléculaires : son application en chimie de coordination.
16 h 30, Y. Dartiguenave (Université de Strasbourg) :
Les spectrographies vibrationnelles et électroniques.

Jeuvi 10 mai 1973

9 heures, J. P. Laurent (C.N.R.S.) :
Les méthodes magnétiques.
10 h 15, Y. Jeannin (Université de Toulouse) :
Les complexes dans l'état solide.
11 h 30, J. Riess (Université de Nice) :
Structure et dynamique moléculaire des complexes en solution.
14 h 30, J. Badoz (C.N.R.S.) :
Dispersion rotatoire et dichroïsme circulaire; principes physiques et méthodes de mesure.
15 h 45, R. Dabard (Université de Rennes) :
Les apports du dichroïsme circulaire à l'étude des composés de coordination.
17 heures, Table ronde sur :
Les bases fondamentales et la chimie des complexes.

Vendredi 11 mai 1973

9 heures, P. Souchay (Université de Paris VI) :
Les composés polynucléaires.
R. Martin (Université de Lyon) :
Équilibre chimique des complexes en solution.
11 h 30, Table ronde autour de divers problèmes.

14 h 15, Mme J. Badoz (C.N.R.S.) et R. Rosset (Université de Paris VI) :
Application des réactions de formation de complexes à la séparation d'éléments chimiques : extraction et échange d'ions (avec démonstration).
Mme D. Bauer (Université de Paris VI) :
Les complexes en milieu non aqueux.

Les applications

Lundi 14 mai 1973

9 heures, J. P. Cuer (Société Ugine-Kuhlmann) :
Applications des échanges d'ions au traitement des minerais d'uranium.
10 h 15, P. Faugeras (C.E.N. Fontenay-aux-Roses) :
Applications de l'extraction par solvants au traitement des combustibles irradiés.
14 h 30, J. Pouradier (Société Kodak-Pathé) :
Les complexes métalliques dans les systèmes photographiques. Préparation des émulsions photographiques.
15 h 30, Mlle S. Boyer (Société Kodak-Pathé) :
Traitement des émulsions photographiques.
16 h 45, M. Rougée (Muséum d'Histoire Naturelle) :
Les complexes dans le domaine biologique et médical. Les ions métalliques en biologie : cas particulier des complexes tétrapyrroliques.

Introduction à la catalyse par complexe

Mardi 15 mai 1973

9 heures, Allocution du Professeur H. Normant.
9 h 30, M. Roustan (C.N.R.S.) :
Les étapes élémentaires de la catalyse par complexes (équilibres en solution, échange de coordinats, migration des coordinats en cis, additions oxydantes).
11 h 15, G. Martino (I.F.P.) :
Les méthodes de préparation des complexes catalytiques, choix de réducteurs, de coordinats, etc...
14 h 30, L. Sajus (I.F.P.) :
Application des complexes.
15 h 45, J. Levisalles (Université de Paris VI) :
La catalyse en chimie organique.
17 heures, M. Thiers (Centre de recherches Rhône-Poulenc) :
Les oligomères d'oléfines.

Mercredi 16 mai 1973

9 heures, M. Guyot (Institut de Recherches de la Catalyse) :
La polymérisation stéréorégulière des oléfines.

10 h 15, M. Fontanille (Université de Paris XIII) :
La polymérisation stéréorégulière des diènes.
11 h 30, Y. Chauvin (I.F.P.) :
Les transformations d'oléfines catalysées par les complexes du tungstène.
14 h 30, J.-F. Biellmann (C.N.R.S.) :
L'hydrogénation en phase homogène.
M. Bocart (I.F.P.) :
Activation de l'oxygène par les complexes de coordination.
H. Lemke (Société Ugine-Kuhlmann) :
La synthèse oxo, aspects industriels.

Jeuvi 17 mai 1973

9 heures, C. Tanielian (Université de Strasbourg) :
Le procédé Wacker de synthèse industrielle de l'acétaldéhyde et de l'acétate de vinyle.
11 h 30, G. Lefebvre (I.F.P.) :
Comparaison entre catalyse homogène et catalyse hétérogène.
14 h 30, Pr. Ugo (Université de Milan) :
Contribution de la chimie de coordination et des organométalliques à la catalyse hétérogène.
15 h 45, R. Daudel (Université de Paris VI) :
Les théories quantiques de la liaison.

Relation entre structure métallurgique et comportement à la corrosion de quelques nuances d'alliages industriels

Ce stage organisé par l'A.D.E.R.P. aura lieu du 14 au 17 mai 1973 dans le Bâtiment des colloques (338) du Centre Universitaire d'Orsay. Le programme est le suivant :

Rappel des bases fondamentales

Lundi 14 mai 1973

9 heures, J. Talbot (E.N.S.C.P.) :
Corrosion chimique et corrosion électrochimique.
M. Biscondi et M. Boos (École des Mines de Saint-Étienne) :
La structure des joints de grains et ses conséquences en corrosion.
M. Cunha-Bello (C.N.R.S.-C.E.C.M. Vitry) :
Les phénomènes de passivation et les relations avec la corrosion par piqûres des aciers inoxydables.
14 h 30, Mme Talbot-Besnard (C.N.R.S.-C.E.C.M. Vitry) :
Fragilisation par l'hydrogène du fer et des aciers.
M. Pourbaix (Cebelcor) :
Étude comparée des méthodes d'étude électrochimique de la corrosion.

Les aciers inoxydables

Mardi 15 mai 1973

9 heures, P. Lacombe (Université de Paris Sud) :

Les diverses classes d'aciers inoxydables en fonction de leur structure métallurgique.

J. Montuelle (C.N.R.S.-C.E.C.M. Vitry) : *Corrosion sous tension des aciers inoxydables et étude critique des essais de corrosion sous tension.*

14 h 30, M. Lefebvre (Ugine-Aciers) : *Caractéristiques métallurgiques des aciers inoxydables ferritiques.*

M. Desestret (Creusot-Loire, Laboratoire d'Unieux) : *Influence du frottement et de l'abrasion sur les propriétés de résistance à la corrosion des aciers inoxydables.*

M. Hochmann (Creusot-Loire, Laboratoire d'Unieux) : *Sur quelques aciers inoxydables modernes : aciers à l'azote, aciers austéno-ferritiques et aciers ferritiques au chrome.*

Alliages légers et alliages de titane

Mercredi 16 mai 1973

9 heures, M. Chateau (Péchiney-Ugine-Kuhlmann, Voreppe) : *Relation entre les divers types de corrosion des alliages légers et leur structure métallurgique.*

M. X (Péchiney-Ugine-Kuhlmann, Voreppe) : *Mécanique de la rupture et essais de corrosion sous tension des alliages légers.*

14 h 30, M. de Gelas (Ugine-Aciers) : *Étude électrochimique de la corrosion du titane et de ses alliages.*
M. Vassel (O.N.E.R.A.) : *Relations entre structure métallurgique et comportement à la corrosion de quelques familles d'alliages industriels.*

Autres métaux et alliages

Jeudi 17 mai 1973

9 heures, M. Sanz, M. Marandet (I.R.S.I.D.) : *La mécanique de la rupture, ses applications à la corrosion sous tension des aciers.*

Pr. Galland (École Centrale, Paris) : *La rupture différée en relation avec la fragilisation par l'hydrogène.*

M. X (Tréfilimétaux) : *Les problèmes de corrosion dans le cas des laitons et des cupronickels.*
M. Koumani (Société Le Bronze Industriel) : *Corrosion des cuproétains et des cuproaluminiums.*

Discussion générale

Quatrième journée de chimie organique physique

La Section de Louvain de la Société Chimique de Belgique organise le 11 mai 1973 une Journée de communications scientifiques consacrée au thème général :

Mécanismes des réactions en solution
Le Pr. A. J. Kirby de l'Université de Cambridge présentera une conférence plénière intitulée :

La catalyse intramoléculaire
Si vous désirez participer à cette Journée vous êtes priés de vous inscrire avant le 15 avril. Les personnes qui présentent une communication sont invitées à envoyer, pour la même date, le titre et un bref résumé (environ 100 mots) au Secrétariat de la Quatrième Journée de C.O.P., c/o Laboratoire de chimie générale et organique, 96 Naamsestraat, 3000 Louvain, à l'attention de M. J. Fastrez.

Les détails du programme seront communiqués ultérieurement; tous les renseignements utiles peuvent être obtenus au Secrétariat de la Journée.

Centre de perfectionnement des industries chimiques

Le Centre organise, du 14 au 18 mai 1973, sous la responsabilité scientifique de M. Baverez, un cycle sur le thème : *Techniques spectroscopiques*
Les sujets suivants seront traités : infra-rouge, Raman, ultra-violet, R.M.N., R.P.E., E.S.C.A., absorption atomique, applications de ces méthodes par MM. J.-J. Delpuech, M. Baverez, P. Lochon et A. Pentenero.
Les demandes d'inscription ainsi que les demandes de renseignements complémentaires sont à adresser au : Centre de perfectionnement des industries chimiques, Bâtiment E.N.S.I.C., rue Henri-Déglin, 54000 Nancy, Tél. (28) 52.01.42, poste 201.

Session d'études sur le traitement statistique des résultats de mesure

La Commission d'Établissement des Méthodes d'Analyse (C.E.T.A.M.A.) et l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires organisent une session d'études ayant pour thème : *Le traitement statistique des résultats de mesure.*

Cette session est placée sous la présidence de M. G. Charlot, Membre de l'Institut et sous le patronage de la Division de chimie analytique de la Société Chimique de France, du Groupe de chimie analytique de la Société de Chimie Industrielle et du Groupement pour l'Avancement des Méthodes Physiques d'Analyse.

Elle aura lieu à Saclay du 21 au 25 mai 1973. On trouvera ci-dessous le programme de cette session d'études. Le nombre de participants sera limité à 30. Les demandes d'inscription devront être adressées avant le 20 avril 1973 à Mme De Vos, I.N.S.T.N., B.P. n° 6, 91190 Gif-sur-Yvette (tél. 951.80.00 poste 24-19). Des renseignements complémentaires peuvent être obtenus à cette même adresse. Les droits d'inscription sont de 1 000 F. Ils comprennent les frais de transport aller et retour de Paris à Saclay et les repas de midi. Les modalités de paiement seront précisées au moment de l'inscription.

Dans le langage courant « statistique » est souvent synonyme de dénombrement. Cette acception limitée explique les réticences de certains à utiliser les méthodes statistiques lorsqu'ils ne disposent pas de grandes séries de résultats.

En réalité, ces méthodes sont en fait des procédés de jugement sur échantillon. La taille de l'échantillon, par exemple le nombre de résultats individuels de la mesure d'une grandeur, ne doit pas forcément être très importante.

L'emploi d'un nombre limité de données expérimentales, entachées d'erreurs inévitables, entraîne sur les conclusions des risques d'erreurs que seules les méthodes statistiques permettent d'évaluer.

Les cours et travaux dirigés prévus à cette session d'études reprennent les définitions classiques des caractéristiques d'une méthode de mesure : justesse, précision, sensibilité, etc., mais d'un point de vue statistique qui permet d'estimer le degré de confiance pouvant être accordé au résultat.

Les exemples illustrant ces méthodes de calcul seront choisis dans le domaine de la chimie analytique. Toutes les justifications théoriques ne seront pas explicitées afin d'éviter des démonstrations mathématiques trop importantes. Il s'ensuit que le niveau de connaissance utile pour suivre avec profit cette session d'études est celui des mathématiques à la fin du cycle secondaire.

Le programme de cet enseignement a été volontairement limité afin d'en assurer une bonne assimilation dans le temps réduit de la session. Toutefois, des notions plus complexes telles que les problèmes de comparaison seront abordées à propos de la justesse et de la limite de détection d'une méthode de mesure. Une session d'études ultérieure doit permettre de compléter cet enseignement. La session s'étendra sur cinq journées et se déroulera à l'Institut

National des Sciences et Techniques Nucléaires à Saclay. Elle comprendra :

des conférences dans lesquelles les notions théoriques seront exposées, à propos d'exemples précis concernant l'étude des résultats de mesure; ces notions pourront être généralisées à d'autres cas d'application. Dans chaque cas les modalités pratiques de calcul seront étudiées en détail;

des séances de travaux dirigés, effectuées par petits groupes, où les participants se familiariseront avec les raisonnements et les techniques des calculs statistiques.

Des problèmes concrets évoqués par les participants eux-mêmes pourront éventuellement être discutés.

A) Généralités

Dans cette première partie on s'attachera à définir et caractériser la distribution d'un ensemble de résultats de mesure. On étudiera plus particulièrement le cas de la distribution de Gauss (loi normale) compte tenu de son importance dans l'exploitation des résultats de mesure.

B) Caractéristiques d'une méthode de mesure

a. Dispersion des résultats

On procédera en premier lieu à l'analyse des erreurs susceptibles d'affecter une mesure : erreurs systématiques et erreurs accidentelles. Ces dernières sont caractérisées par la variance de l'ensemble des résultats. On passera en revue les méthodes pratiques d'estimation de ce paramètre.

b. Justesse d'une méthode de mesure
Généralement, l'étude de la justesse est faite par comparaison des résultats expérimentaux à un étalon. On exposera également les méthodes classiques de recherche des erreurs systématiques qui affectent la justesse.

c. Sensibilité et limite de détection

On insistera sur la distinction à faire entre ces deux caractéristiques. La limite de détection sera appréciée par comparaison aux fluctuations du bruit de fond ou du blanc.

C) Propagation des erreurs

Lorsque le résultat est calculé à partir d'une ou plusieurs grandeurs soumises à la mesure, on est amené à évaluer l'erreur globale à partir des erreurs attachées à chacune des mesures. On donnera les règles générales permettant de mener à bien ce calcul parfois complexe.

D) Intervalle de confiance du résultat
La prise en compte des erreurs, accidentelles ou systématiques, conduit à la détermination d'un intervalle ayant une certaine probabilité de contenir la valeur vraie, objet de la

mesure. On indiquera le processus de calcul de tels intervalles de confiance dans différents cas fréquemment rencontrés.

Colloques du G.F.P.

Le Groupe Français d'études et d'applications des Polymères (Siège social, 6, rue Boussaingault, 67 Strasbourg) organise durant le second semestre de 1973 les colloques suivants :

Journées d'études des polymères (JEPO II)

La deuxième semaine d'étude des polymères (JEPO II) aura lieu au Château d'Agnac (34 Fabregues) près de Montpellier, du 27 août au 1^{er} septembre 1973.

Pour toute information concernant cette réunion, prière de s'adresser d'urgence à : M. F. Schue, Laboratoire de chimie macromoléculaire, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E.-Bataillon, 34060 Montpellier ou

M. B. Kaempf, S.N.P.E., Centre de recherche du Bouchet, B.P. 2, 91710 Vert-le-Petit.

Symposium international sur la polymérisation cationique

Ce symposium patronné par la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique et le Groupe Français des Polymères se tiendra à l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, du 17 au 20 septembre 1973.

Le symposium consistera en conférences générales (durée une heure, discussion incluse) et en communications (10 minutes, discussion incluse). Des salles seront mises à la disposition des congressistes qui désireront prolonger les discussions au-delà des séances officielles. Les textes des communications seront à la disposition des congressistes dès le début du congrès.

Les textes définitifs des communications acceptées devront parvenir au Secrétariat Général avant le 10 avril 1973. Ils comprendront au maximum 6 pages dactylographiées (format 21 × 29,7), frappe carbone, figures incluses.

Les titres définitifs des conférences seront communiqués aux congressistes avec la troisième circulaire qui comprendra essentiellement le programme du symposium et la liste des principales manifestations l'accompagnant. D'ores et déjà sont assurées les participations de MM. A. Chapiro (France), E. J. Goethals (Belgique), J. P. Kennedy (U.S.A.), T. Higashimura (Japon),

A. Ledwith (Grande-Bretagne), G. A. Olah (U.S.A.), S. Penczek (Pologne), D. Pepper (Irlande), P. H. Plesch (Grande-Bretagne), T. Saegusa (Japon), P. Sigwalt (France), O. Vogl (U.S.A.).

Les frais de participation sont fixés à 200 F pour les membres actifs, et à 80 F pour chaque personne les accompagnant; toutefois, après le 1^{er} mars 1973, ces droits seront portés respectivement à 250 F et 100 F. Toute demande d'information et d'une façon générale toute correspondance concernant le symposium doivent être adressées à : E. Maréchal, I.N.S.C.I., B.P. 8, 76130 Mont-Saint-Aignan, Tél. 71.71.41 Rouen.

Cinquième congrès européen de corrosion

Ce congrès, organisé par la Fédération Européenne de la Corrosion, se tiendra du 24 au 28 septembre 1973, à la Maison de la Chimie, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris.

Pour tous renseignements, s'adresser au secrétariat : Société de Chimie Industrielle, 80, avenue du 18-Juin-1940, 92500 Rueil-Malmaison.

Congrès international sur les macromolécules (IUPAC)

Nous vous rappelons que le prochain Congrès international sur les macromolécules (IUPAC) aura lieu à Aberdeen (Écosse) du 10 au 14 septembre 1973.

Pour toute information complémentaire, et pour recevoir la deuxième circulaire, prière de s'adresser d'urgence à : Dr. John F. Gibson, The Chemical Society, Burlington House, London, Wiv Obn G.B.

Les interactions entre les élastomères et les surfaces solides ayant une action renforçante

Ce Colloque international sur les « Interactions entre les élastomères et les surfaces solides ayant une action renforçante », organisé par le C.N.R.S., aura lieu au Bischoffsheim (Obernai-Bischoffsheim, Bas-Rhin), les 24, 25 et 26 septembre 1973.

En raison du nombre limité de places disponibles, la participation à ce colloque se fera uniquement sur invitation. Les personnes intéressées sont priées de se faire connaître auprès de M. J.-B. Donnet, Centre de recherches sur la physico-chimie des surfaces solides, 24, avenue du Président-Kennedy, 68200 Mulhouse.

L'état d'ordre dans les polymères amorphes

Cette conférence internationale, organisée par la Section de physique

des macromolécules de la Société Européenne de Physique, doit avoir lieu du 3 au 5 octobre 1973 à Naples. Les thèmes suivants seront abordés :

Conformation des chaînes, détectée par des méthodes de diffraction (neutrons, lumière visible, rayons X);

Conformation des chaînes, étudiée par des méthodes spectroscopiques;

Microscopie électronique et diffraction des électrons;

Théories et modèles de l'état amorphe;

Thermodynamique, transition vitreuse,

mobilité moléculaire;

Corrélation entre structure chimique et l'état d'ordre;

Ordre et désordre des molécules en chaîne dans les systèmes biologiques condensés;

Structure des copolymères séquencés;

Phénomènes d'orientation;

Nature des régions désordonnées dans les polymères semi-cristallins.

Chacun des thèmes sera introduit par un conférencier invité. Des communications courtes, de 15 à 20 minutes, liées aux sujets retenus, sont les bienvenues.

Les personnes intéressées par ce Colloque sont priées de contacter d'urgence le Pr. P. Corradini, chargé de l'organisation locale de ce colloque, en lui indiquant éventuellement le titre de leur communication, et son classement dans la liste ci-dessus. Elles recevront, vers la fin avril, une seconde circulaire indiquant la liste des conférences principales et les informations pratiques sur le déroulement du Colloque.

L'inscription définitive et les résumés des communications soumises devront

parvenir aux organisateurs avant le 20 juin 1973.

Adresse de correspondance :

Pr. P. Corradini, Istituto Chimico, Università di Napoli, Via Mezzocannone 4, Naples (Italie).

Salon professionnel national des techniques anti-pollution

Le S.T.A.P. 73, Salon Professionnel National des Techniques Anti-Pollution, autorisé par le Ministère de l'Économie et des Finances en date du 25 janvier 1972, se déroulera au Palais des Expositions de Grenoble, du 2 au 6 octobre 1973.

Il est placé sous le haut patronage du Ministère de la Protection de la Nature et de l'Environnement ainsi que des Ministères techniques concernés.

Une vaste exposition industrielle permettra la présentation de très nombreux matériels, procédés et produits facilitant la solution des problèmes posés par les pollutions de l'air, de l'eau, les déchets solides et les bruits et nuisances.

Une exposition informative et didactique réunira les parcs naturels, les associations de défense de l'environnement et les fondations pour la protection de la Nature, afin de sensibiliser le public aux actions entreprises.

Un important colloque scientifique et technique couvrira l'ensemble des types de pollution et des moyens de lutte sous forme d'exposés, de débats et de projections.

L'importance accrue qui sera donnée à ce Salon essentiellement

professionnel, mais ouvert en partie au Public, permettra aux industriels intéressés par ce marché en rapide expansion et riche de promesses, soit de trouver un débouché efficace à leurs produits, soit d'affirmer encore leur position.

Le S.T.A.P. 73, placé sous la Présidence d'Honneur du Professeur Louis Néel, Prix Nobel de Physique, verra également se dérouler une Journée des Collectivités Locales qui traitera de toutes les méthodes actuelles de détection et de traitement des différents types de pollution. Cette journée réunira un grand nombre d'élus communaux et de spécialistes des services techniques.

Enfin, simultanément et dans la même enceinte, se dérouleront les Deuxièmes Rencontres Internationales des Industries Papetières, comportant, elles aussi, exposition industrielle et colloque.

Pour tous renseignements : S.T.A.P. 73, Alpexpo, 38029 Grenoble-Cedex. Tél. (76) 09.80.26.

Congrès international sur la fluidisation et ses applications

Ce congrès, organisé par la Fédération Européenne de Génie Chimique, se tiendra le 15 octobre 1973, à Toulouse (France). Soixante-huit communications seront présentées. Pour tous renseignements et pour obtenir le programme définitif, s'adresser à la Société de Chimie Industrielle, 80, avenue du 18-Juin-1940, 92500 Rueil-Malmaison.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

MOUVEMENTS MOLÉCULAIRES DANS LES LIQUIDES

24^e réunion internationale annuelle

ORSAY - 2-6 juillet 1973

organisée conjointement avec :

- l'Association italienne de chimie physique,
- la Deutsche Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie,
- la Faraday Division de la Chemical Society.

Les conférences plénières seront faites par :

J. Yvon, Haut-commissaire à l'Énergie Atomique ; S. Bratos (Physique théorique des liquides - Paris VI) ; C. Brot (Physico-chimie des rayonnements, Orsay) ; M. Davies (Univ. College of Wales, Aberystwyth) ; H. G. Hertz (Institut de chimie physique, Karlsruhe) ; P. Lallemand (Physique, Ecole Normale Supérieure, Paris) ; J. Lamb (University of Glasgow) ; A. Rahman (Argonne, U.S.A.) ; T. Springer (Kernforschungsanlage, Jülich) ; P. Schofield (Theoretical physics, AERE, Harwell) ; L. Verlet (Physique théorique, Orsay).

Le programme définitif sera publié en avril 1973.

Adresser les demandes de renseignements à :

C. TROYANOWSKY, Secrétaire général — 10, rue Vauquelin - 75231 PARIS - CEDEX 05

Informations S. C. F.

55 Réunions.

Séance de la Section de Marseille-Nice
du lundi 30 avril 1973.

Séance de la Section de Bordeaux-Pau
du vendredi 11 mai 1973.

Séance de la Section de Caen du vendredi 18 mai 1973.

55 Communiqués.

Assemblée annuelle.

Division de chimie analytique :

Journées des « Actualités de chimie analytique »,
des 3 et 4 mai 1973.

55 Nouveaux Membres.

56 Demandes et offres diverses.

57 Sommaires des fascicules du mois de mars 1973 du Bulletin de la S.C.F.

Réunions

Section de Marseille-Nice

Séance du lundi 30 avril 1973

Au cours de cette séance qui aura lieu, à 9 h 30, dans l'amphithéâtre Fabre du Centre Saint-Jérôme, à Marseille, M. D. Barton, Prix Nobel (Imperial College, London) présentera une conférence intitulée :
Aspects nouveaux de la chimie de l'oxygène

Section de Bordeaux-Pau

Séance du vendredi 11 mai 1973

La réunion aura lieu, à 10 h 30, dans l'amphithéâtre de chimie du 1^{er} cycle de l'Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération à Talence. M. I. C. P. Smith, Directeur du N.R.C. (Ottawa, Canada) prononcera la conférence suivante :
¹³C NMR. New frontier in chemical research

Section de Caen

Séance du vendredi 18 mai 1973

Le Pr. S. Gronowitz (Université de Lund, Suède) donnera, à 16 heures, dans l'amphithéâtre Grignard de l'Université de Caen, la conférence suivante :

3,2-Borazaropyridine, a new stable aromatic system

The synthesis of 3,2-borazaropyridines from their thieno-annelated derivatives by Raney-nickel desulphurization will be discussed. Spectroscopic data, giving evidence for the aromatic character of 3,2-borazaropyridines will be presented. The result of electrophilic substitution, such as deuteration, nitration and halogenation with different reagents under different conditions will be discussed, as well as nucleophilic substitution and halogen-metal exchange. Photochemically and alkali-induced ring-openings will be briefly treated.
(Division of Organic Chemistry, Chemical Center, University of Lund)

Communiqués

Assemblée générale annuelle Marseille 23-25 mai

L'Assemblée générale de notre Société se tiendra, cette année, au centre de Marseille Saint-Jérôme. Le programme général est le suivant :

Mercredi 23 mai

9 h 15, Assemblée générale.
Allocution de M. le Recteur de l'Académie d'Aix-Marseille.
Rapport moral du Président.
Approbation des comptes de l'exercice 1972.
Remise des prix aux lauréats de la Société Chimique de France.
11 h 15, Conférence plénière de M. F. A. Cotton (Texas University) : *Métaux carbonyles polynucléaires stéréochimiquement non-rigides.*

14 h 30, Séances de communications.
16 h 30, Conférence de la Division de chimie analytique, par M. R. L. Biltonen (Baltimore) : *Thermodynamique des processus biologiques.*
18 heures, Réception offerte par M. le Recteur au Centre de Saint-Jérôme.

Jeudi 24 mai

9 h 15, Séances de communications.
11 heures, Conférence plénière de M. G. Olah (Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio) : *Contemporary Friedel-Crafts chemistry.*

14 h 30, Séances de communications.
16 h 30, Conférence de la Division de chimie organique par M. C. A. Grob (Université de Bâle) : *Mechanism of nucleophilic substitution on tertiary carbon.*
19 heures, Réception à l'Hôtel-de-Ville de Marseille.
20 h 30, Banquet au Restaurant du Parc Chanot.

Vendredi 25 mai

9 h 15, Séances de communications.
11 heures, Conférence plénière de M. J. E. Dubois (Faculté des Sciences de Paris) : *Ordre et génération topologiques en chimie.*

14 h 30, Séances de communications.

Programme des Membres associés

Une fiche, présentant le programme des Membres associés, se trouve à la fin de cette rubrique; elle doit être retournée le plus rapidement possible aux organisateurs.

Division de chimie analytique

Actualités de chimie analytique

Sous la Direction de MM. J. A. Gautier, P. Malangeau, F. Pellerin et sous le patronage de la Division de chimie analytique de la Société Chimique de France, auront lieu à la Faculté de Pharmacie de Paris, 4, avenue de l'Observatoire, les conférences suivantes aux deux dates ci-après :

Jeudi 3 mai 1973

14 h 30, V. Karnojitzky (O.N.E.R.A., Chatillon) : *Peroxydes organiques; acquisitions analytiques récentes dans le domaine des solvants et des lipides.*
15 h 45, R. L. Munier (C.N.R.S., Institut Pasteur, Paris) : *Progrès récents en chromatographie des amino-acides, peptides et de leurs dérivés.*
17 heures, J. Lebbe (Institut d'Hygiène et de Médecine du travail) : *Applications de la chromatographie en phase gazeuse à la toxicologie et l'analyse des médicaments.*

Vendredi 4 mai 1973

14 h 30, J. Bonastre (Faculté des Sciences, Université de Pau) : *Étude de dérivés quinoniques au moyen des méthodes électrochimiques et spectrophotométriques.*
15 h 45, L. Dryon (Faculté de Pharmacie Sint-Genesius-Rode, Belgique) : *Les électrodes spécifiques et leurs applications en analyse pharmaceutique, bromatologique et médicale.*
17 heures, P. Desnuelle (Université d'Aix, Marseille I) : *Principes à la base du dosage des activités enzymatiques.*

L'inscription au cycle des conférences n'est pas nécessaire.

Nouveaux Membres

Sont nommés membres de la Société Chimique de France :

MM. Avon Michel, Ingénieur (MM. Vernin et Dou).
Baratali Torabali, Maître de conférences (MM. Montel et Heughebaert).
Chabaud Bernard, Stagiaire de recherche (MM. Cauquis et Genies).

Mme Descheerder Sabine, Docteur 3^e cycle (MM. Pecque et Grandclaudon).
 M. Dietrich Bernard, Chercheur (MM. Kintzinger et Lehn).
 Firmenich et Cie (MM. Pannetier et Michel).
 MM. Marc Fontaine, Attaché de recherche (MM. Devaud et Caullet).
 Froment Daniel, Ingénieur (MM. Kiffer et Le Sech).
 Gozlan Henri, Attaché de recherche (MM. Derappe et Trinh).
 de Haan André, Docteur ès sciences (MM. Pannetier et Michel).
 Mlle Khalil Ilham, Docteur 3^e cycle (MM. Paris et Petit-Ramel).
 MM. Kister Jacky, Étudiant (MM. Knoche et Aune).
 de Kozak Ariel, Docteur ès sciences (MM. Chassaing et Freundlich).
 Mlle Lacordaire Simone, Étudiante (MM. Flahaut et Rivet).
 MM. Le Floc'h Yves, Assistant (MM. Kerfanto et Brault).
 Letellier Pierre, Docteur 3^e cycle (MM. Souchay et Schaal).

Liard Jean-Louis, Étudiant (MM. Jasse et Poisson).
 Mme Yolande Limouzin (MM. Pannetier et Michel).
 MM. Mazaleyrat Jean-Paul, Attaché de recherche (MM. Cabaret et Welvert).
 Mollet Louis, Assistant (MM. Bercot et Bodiot).
 Morales Claude, Docteur 3^e cycle (MM. Vincent et Giusti).
 Nguyen Kim Son, Chercheur (MM. Mollier et Pinel).
 Nguyen Ngoc Chieu, Maître assistant (MM. Guenzet et Texier).
 Nunziati René, Maître assistant (MM. Rey et Cordonnier).
 Riba Jean-Pierre, Assistant (MM. Voigt et Mathieu).
 Rivat Claude, Chargé de recherche (MM. Devaud et Caullet).
 Rocquet François, Étudiant (M^{lle}. Capmau et M. Sevin).
 Ropartz Claude (MM. Devaud et Caullet).
 Sandris Constantin, Professeur (MM. Tsatsas et Sanellavidis).
 Sauvonnet Jean (MM. Toromanoff et Valls).
 Vander Poorten Henry, Docteur ès sciences (MM. Pannetier et Michel).

Demandes et offres diverses

J.H. 28 ans, libre O.M., formation d'ingénieur en génie chimique, D.E.S. chimie, cherche emploi dans laboratoire recherche ou dans industrie. Écrire à J. Pagniet, 5, rue Estienne-d'Orves, 93170 Bagnolet.

J.F. 21 ans, D.U.T. chimie, cherche sit. ds laboratoire (recherche-contrôle fabrication) rég. indiv. Écrire à Mlle Monique Rolland, Le Rusquec 29223 Saint-Thégonnec.

J.F. 26 ans, chimiste possédant le B.T.S., cherche emploi dans laboratoire de la région parisienne (Est), bonne expérience des méthodes physiques

d'analyse. Écrire Société Chimique n° 167.

Ing. ch. 30 ans, plusieurs années d'expérience dans synthèse, analyse, propriété industrielle dans centre de recherches de laboratoire pharmaceutique cherche sit. dans région parisienne. Écrire Société Chimique n° 168.

Maître-assistant chimie organique, E.N.S.C.P. (U.E.R. de l'Université Paris-VI) cherche possibilité d'échange pour Toulouse. Écrire Société Chimique n° 169.

Recherchons Dr. c. org. avec grande exp. nomenclature des terpènes, stéroïdes, antibiotiques pour préparer index nouvelles substances. Connaissance parfaite nomenclature anglaise nécessaire. Convierait à universitaire rég. parisienne pouvant consacrer 20 h par semaine dans l'immédiat et 5 h par semaine en été 73. Écrire Société Chimique n° 170.

Recherchons Ing. chim. ou Dr. ch. minimum 10 ans d'expérience pratique, pr être conseil mi-temps nouvelles synthèses. Envoyer C.V. Société Chimique n° 171.

Bulletin de la Société Chimique de France

Mars 1973

SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

POURADIER (J.). Les microconstituants sulfurés des gélatines photographiques	817
ARIGUIB-KBIR (N.) et GUÉRIN (H.). Sur les orthoarsénates doubles alcalins-alcalino-terreux. II. — Étude du système $\text{Na}_3\text{AsO}_4 - \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$ à 22 °C et du polymorphisme de NaCaAsO_4	863
BAUER (D.), COLIN (C.) et CAUDE (M.). Principe d'un appareillage pour spectrophotométrie <i>in situ</i> . Application aux spectres du pyrylène dans le trichlorure d'antimoine fondu (Note de laboratoire)	942
BERNARD (M. A.) et DECKER (N.). Étude des glycinates métalliques. IX. — Équilibre entre le glycinat de cobalt III hexammine et le [tris(glycinato)O,N] cobalt III	838
BERNARD (M. A.), BUSNOT (F.) et LE QUERLER (J.-F.). Composés de solvation du bromure et de l'iodure de cadmium par quelques amines. I. — Préparation et stabilité thermique	907
BERNARD (M. A.), BUSNOT (F.) et LE QUERLER (J.-F.). Composés de solvation des bromure et iodure de cadmium par quelques amines. II. — Détermination de quelques fonctions thermodynamiques	910
CARMIER (J. C.) et DECLISE (X.). Étude par spectrophotométrie infrarouge à basse température du mécanisme d'addition de l'oxygène singulet sur le diméthyl-2,3 butène-2	868
CHABARD (J.-L.), BESSE (G.), BONNEMOY (C.), PETIT (J.) et BERGER (J.-A.). Étude de la stabilité des complexes par électrophorèse sur couches minces. III. — Utilisation de l'analyse numérique pour une exploitation optimale des résultats expérimentaux	935
CHAIGNEAU (M.) et CHASTAGNIER (M.). Sur la détermination du rapport Cl/Br en géochimie (Note de Laboratoire)	944
CHEMLA (M.) et GRINEVITCH (V.). Propriétés électrochimiques des fluoniobates en solution dans les chlorures alcalins fondus	853
COUSSEAU (J.), TRICHET (L.) et ROUXEL (J.). Comportement du disulfure de zirconium en présence de solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac liquide: les intercalaires Na_mZrS_2 , K_mZrS_2 et la phase $(\text{NH}_3)_m\text{ZrS}_2$	872
COUSTURES (Y.), LABARRE (M.-C.) et BRUNIQUEL (M.-F.). Quelques propriétés physiques et physico-chimiques de dialcylaminooxophosphines du type $\text{OP}(\text{NR}_2)_{(3-m)}\text{X}_m$	926
DELMAIRE (J.-P.) et LE BRUSQ (H.). Sur la réalisation d'un générateur continu de pressions partielles de soufre à haute température et son application à la thermogravimétrie isotherme et aux mesures électriques	879
GALLARDO-HERRERO (R.), TORRI (G.), GAL (J. F.) et AZZARO (M.). Étude du comportement de la transition $n \rightarrow \pi^*$ en fonction de la nature du solvant. I. — Effet de solvant sur le groupement carbonyle des cétones cycliques	881
GRUIA (M.). L'étude des propriétés texturales, structurales et catalytiques de certaines aluminés, préparées en présence de modificateurs tensio-actifs	888
GUÉRIN (M.) et FOULATIER (R.). Mise au point d'un générateur de vapeur à pression constante (Note technique) ..	905
HOANG-VAN (C.), GHORBEL (A.), BANDIERA (J.) et TEICHNER (S. J.). Étude de l'adsorption de l'ammoniac et de la pyridine sur l'alumine amorphe élaborée en milieu aqueux	841
KHANAFER (M.), RIVET (J.) et FLAHAUT (J.). Étude du système $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$. Surstructure du composé Cu_2GeS_6 . Transition de phase de Cu_2GeS_6	859
LE MEUR (J.-F.) et COURTOT-COUCPEZ (J.). Dosage de traces d'éléments lourds dissous dans l'eau de mer par spectrophotométrie d'absorption atomique et redissolution anodique sur électrode d'argent amalgamé	929
MARTIN (J. J. P.), MARTIN-LEFEBVRE (M ^{me} C.) et HUSSON (M ^{me} E.). Étude des oxynitrates de plomb. Analyses thermiques du dioxynitrate de plomb hydraté	836
NECHTSCHHEIN (M ^{me} J.). Contribution à l'étude de l'adhésion des résines polyamides sur le verre. I. — Étude par spectrographie infrarouge de l'interaction d'amides modèles avec la surface d'un aérosil	913
NECHTSCHHEIN (M ^{me} J.) et SILLION (B.). Contribution à l'étude de l'adhésion des résines polyamides sur le verre. II. — Influence des substituants sur la liaison hydrogène entre les groupements C=O d'amides N-substitués et les groupements OH de surface d'un aérosil	917
PALAZZI (M.). Sur les thioarsénates et thiophosphates de sodium. IX. — Préparation, déshydratation et étude radiocristallographique de $\text{Na}_3\text{AsOS}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_3\text{POS}_3 \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$	845
PALAZZI (M.) et GUÉRIN (H.). Sur les thioarsénates de sodium. X. — Étude systématique des ensembles $\text{As}_2\text{S}_5 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_3\text{AsS}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ à 25 °C	851
SCHWING-WEILL (M.-J.). Étude des complexes chlorés du cuivre (II) en solution aqueuse	823
SUCHET (J. P.). La notion de charge atomique effective dans les solides	922
WALTER-LÉVY (M ^{me} L.) et GOREAUD (M.). Sur la thermolyse de quelques chromates de cuivre (II). Application à l'analyse de certains catalyseurs	830

(Voir sommaire de la 2^e partie au verso.)

SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE

Hommage à Marcel DELÉPINE	947
BAFFORD (R. A.), CHANON (F.), CHANON (M.) et METZGER (J.). Mécanisme d'hétérocyclisation et synthèses dans la série des thiazolidinethiones-2	971
CHAPUIS (C.), GAUVREAU (A.), KLAEBE (A.), LATTES (A.) et PERIE (J. J.). Condensation de diamines-1,2 sur les composés carbonyles. Synthèses d'imidazolidines: mécanisme de la réaction	977
CRESELY (J.), TANIÉLIAN (C.) et ULRICH (A.). Nitration de la décaline. II. — Nitration comparée des décalines <i>cis</i> et <i>trans</i> en phase liquide	1087
CRESELY (J.), TANIÉLIAN (C.) et ULRICH (A.). Nitration de la décaline. III. — La nitro-9 décaline obtenue par nitration en phase liquide	1090
CRESELY (J.), TANIÉLIAN (C.) et ULRICH (A.). Nitration de la décaline. IV. — Les dérivés nitrés secondaires obtenus à partir de <i>trans</i> décaline	1095
CROZAT (M.) et GERMAIN (J.-E.). Amoxydation catalytique des hydrocarbures et réactions apparentées. VIII. — Influence du rapport Sb/Sn sur les propriétés catalytiques des oxydes mixtes d'étain et d'antimoine ..	1125
CUVIGNY (T.), LARCHEVEQUE (M.) et NORMANT (H.). Décyanoxylation des nitriles par les métaux alcalins en milieu HMPT	1174
DANA (G.), WEISBUCH (F.) et YAMAGAMI (C.). Structure et formation des dinéamines des cétones éthyléniques cisoides. IV. — Cas des Δ^4 -hydrindénones-3	1109
DAUPHIN (G.), KERGOMARD (A.) et SCARSET (A.). Acétylation des éthers. IX. — Éthers formés dans la menthoxybromuration du styrène par l'hypobromite de t- <i>butyle</i>	1104
DIATTA (L.) et LONGEVIALLE (P.). Synthèse de diamines de la série aza-17a D-homo (5 α)-androstane et de leurs dérivés nor-18	1159
DORE (G.), BONHOMME (M.) et ROBBA (M.). Benzo (1) thiéno [2,3- <i>d</i>] pyridazines. IV. — Étude des chlorobenzothiéno-pyridazines	1132
DUCHER (S.) et MICHEL (A.). Action de thiols en milieu acide ou basique sur quelques γ -lactones éthyléniques ..	1037
DUCOLOMB (M ^{lle} R.), CADET (J.) et TÉOULE (R.). Effet du rayonnement gamma sur l'uracile en solution aqueuse aérée	1167
ÉTIENNE (A.), LE BERRE (A.) et GIORGETTI (J.-P.). Thiazidiazine-1,2,4 dioxides-1.1. I. — Synthèse à partir du chlorure de chloro-2 éthanesulfonyle	985
FELLER (C.) et RENAULT (J.). Recherches sur les amino-quinoléines. VIII. — Réaction d'alkylation dans la série de l' amino-5 quinoléine: Comparaison avec la série de l' amino-4 quinoléine	1112
FELLER (C.) et RENAULT (J.). Recherche sur les amino-quinoléines. IX. — Étude par spectrographies de RMN et IR des amino-4 et amino-5 quinoléines, de leurs amides et de leurs sels d'ammoniums quaternaires	1119
FERRÉ (Y.), VINCENT (É.-J.), LARIVÉ (H.) et METZGER (J.). Étude théorique de quelques hétérocycloammoniums. IV. — Bases benzothiazoliques substituées et sels quaternaires correspondants	1003
GAL (J.-F.), ELEGANT (L.) et AZZARO (M.). Étude calorimétrique de la formation des complexes entre les aldéhydes aromatiques et le trifluorure de bore	1150
GRIZARD (G.), CRONENBERGER (M ^{me} L.) et PACHECO (H.). Préparation et étude de structure d'alpha amino-alcools, de beta amino-alcools et d' amino-propènes	1070
GUIBE-JAMPEL (E.), BRAM (G.) et VILKAS (M.). Dérivés « acylés » du N-méthyl imidazole. III. — Acylation et alcoxy-carbonylation de composés aminés en milieu aqueux homogène	1021
GUIDA (A.) et MOUSSERON-CANET (M.). Stéroïdes fluorés: synthèse de fluoro-cétones en séries acétoxy-19 cholestène et androstène	1098
KIRKIACHARIAN (B. S.). Hydroboration de dicétones-1,3 ..	999
KOLOCOURIS (N.). Étude dans la série des pyrrolidinones. I. — Préparation de cétones et d'alcools dérivés de la N-méthyl pyrrolidinone-2	1053
KOLOCOURIS (N.). Étude dans la série des pyrrolidinones. II. — Nouvelle méthode de préparation d'oléfines dérivées de la N-méthyl pyrrolidinone-2. Formation des liaisons hydrogène avec le phénol	1057
MANDVILLE (G.), LEYENDECKER (F.) et CONIA (J.-M.). Thermolyse et photolyse de cétones non saturées. XXI. — La synthèse de cétones spiraniques par thermocyclisation d'alcényl-2- et d'alcynyl-2-cyclopentanones et -cyclohexanones	963
MAUZÉ (B.) et MIGINIAC (M ^{me} L.). Étude de l'action des organométalliques sur les aldimines α,β -éthyléniques. 1 ^{re} partie. — Action de magnésiens saturés, du butyllithium et du bromure de vinylmagnésium	1078
MAUZÉ (B.) et MIGINIAC (M ^{me} L.). Étude de l'action des organométalliques sur les aldimines α,β -éthyléniques. 2 ^e partie. — Action des organométalliques α -éthyléniques (M = Zn, Mg, Li)	1082
METGE (C.) et BERTRAND (C.). Détermination de la configuration et de la conformation de dérivés alcoylés de la (-)-menthone	1049
MOREAU (P.), CASADEVALL (A.) et CASADEVALL (É.). Mécanisme d'épimérisation des cétones cycliques α -halogénées en milieu acide. V. — Protonation en milieu acide fort de cétones cycliques α -halogénées. Détermination des constantes de basicité de ces halogénocétones par RMN et problèmes liés à leur protonation	1014
NTOKOS (G.), CATSOULACOS (P.), KOKKINOS (C.) et THÉODOROPoulos (D.). Synthèse des 6-sulfonamides N-substitués de l'ester méthylique de l'acide déhydroabiétique, du déhydroabiétole et des amides de l'acide déhydroabiétique	991
OLIVE (J.-L.), PETRUS (C.) et PETRUS (F.). Recherches dans la série des azoles. Synthèse d' amino-3 isoxazolines-2. Mécanisme de formation	1138
OLIVE (J.-L.), PETRUS (C.) et PETRUS (F.). Recherche dans la série des azoles. Identification et étude physicochimique des amino-3 isoxazolines-2	1144
PARIS (C.), GERIBALDI (S.), TORRI (G.) et AZZARO (M.). Application de la réaction de Michael à la synthèse de cyclohexénones diversement méthylées (Note de Laboratoire)	997
PINAZZI (C.) et REYX (M ^{lle} D.). Molécules modèles des polyalcaadiènes. II. — Synthèses des modèles 1,4-polybutadiéniques	1027
PINEL (R.) et MOLLIER (Y.). LXIII. — Composés sulfurés hétérocycliques. Action des sels de méthylthio-3 dithiole-1,2 yllium sur le diméthyl-2,6 phénol: préparation de diméthyl-2,6 (aryl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-4 cyclohexadiène-2,5 ones	1032
PLÉNAT (F.), COSTE (J.) et CHRISTOL (H.). Composés bicyclo[2.2.1] heptaniques difonctionnels: synthèse et étude RMN d'époxydes endo	1064
PLOUIN (D.), CŒUR (C.) et GLÉNAT (R.). Composés mono et diacétyléniques. II. — Substitution nucléophile de bromures α -acétyléniques et de leurs isomères bromalléniques par l'acétylacétate d'éthyle	1043
ROYER (Y.), SÉLIM (M.) et RUMPF (P.). Nouvelle méthode de préparation d'hydroxyurées substituées et d' α -hydroxy-mino N-alkyl benzylamines par réduction de dérivés de l'oxadiazole-1,2,4 au moyen de l'hydrure double de lithium et d'aluminium	1060
SEPULCHRE (M.) et SEPULCHRE (A.-M.). Préparation du R(-) <i>t</i> -butyl oxirane et des éthers méthyliques du R(-) diméthyl-3,3 butanediol-1,2 (Note de Laboratoire).	1164
VERINE (A.) et LEPAGE (Y.). Synthèses de quinones polycycliques par carbanions	1154
WAKSELMAN (M.), ROBERT (J.-C.), DECODTS (G.) et VILKAS (M.). Réaction de l'imidazole avec les alcools hydroxybenzyliques et les halogénures hydroxy- et acétoxy-benzyliques	1179

**Assemblée annuelle de la S.C.F.
Marseille 23-25 mai 1973.**

Programme des membres associés.

Mercredi 23 mai

Matinée : Visite commentée de Marseille en autocar.

Oui Non

Après-midi : Excursion en mer. Visite du port, du château d'If, de l'île du Frioul, de la baie de Marseille.

Oui Non

Judi 24 mai

Matinée : libre.

Après-midi : Excursion en car : Saint-Rémy-de-Provence (Les Antiques, Glanum), Les Baux-de-Provence.

Oui Non

Vendredi 25 mai

Matinée : Visite commentée du vieil Aix.

Oui Non

Après-midi : libre.

Samedi 26 mai

Possibilité, si le nombre de participants est suffisant, d'organiser une excursion en car à Cassis avec retour à Marseille en bateau, par les Calanques (durée une journée).

Oui Non

Nota : Une participation aux frais sera demandée.
Barrer les mentions inutiles.

Nom et prénom : M., M^{me}, M^{lle} (en capitales) _____

Adresse : _____

A _____ le _____ 1973.



Retourner cette fiche d'inscription le plus rapidement possible à :
Henri Dou,
Laboratoire de chimie organique A
Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme
13397 Marseille Cedex 4.



SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'utilité publique par décret du 27 novembre 1864

DEMANDE D'ADHÉSION

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société Chimique de France.

Nom et prénom : M., M^{me}, M^{lle} * (en capitales) _____

Titres ou profession : _____

Adresse : _____

A _____ le _____ 197 _____

Je désire adhérer :

- * à la Division de chimie analytique.
- * à la Division de chimie physique et chimie minérale.
- * à la Division de chimie organique.
- * à la Division de l'enseignement de la chimie.

MM. _____

présentent ma candidature.

Signature du demandeur : _____

Signature des parrains : _____

* Rayez la mention inutile.

Cette demande d'adhésion doit être envoyée au Secrétariat, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Vous recevrez ensuite des documents qui vous renseigneront sur la cotisation, le service des publications de la Société et les modalités de paiement.



CHANGEMENT D'ADRESSE BULLETIN

Remplir cette fiche uniquement si nous devons rectifier l'adresse à laquelle le Bulletin et « l'Actualité chimique » doivent vous parvenir.

A renvoyer au Secrétariat de la Société Chimique de France, 250, rue St-Jacques, 75005 Paris.

NOM _____

Prénom _____

Ancienne adresse _____

Nouvelle adresse _____

Observations _____

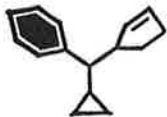
Nota : Seuls les changements d'adresses signalés à l'aide de cette fiche seront pris en considération.

Nous vous rappelons que chaque changement d'adresse doit être accompagné d'un règlement de 5 F.

Partie réservée à la Société Chimique de France
(à ne pas remplir)

Ancienne adresse _____

Ancienne référence _____ Nouvelle référence _____



interchim S.A.R.L.

*spécialiste
du produit fin
du mg. à la tonne*

Dépt.

RECHERCHE-ANALYSE

de larges gammes :

FLUKA sur stock.

EGA, gamme ALDRICH,
prix avantageux allemands.

MERCK sur stock,
aux meilleurs prix.

SIGMA.

Aux plus spécialisées :

NORSE, agents résolution.

PIERCE, réactifs silylation.

PRESSURE, organométalliques -
phosphines.

RYVAN, shifts/RMN.

W.B.L., réactifs nouveaux
shifts/RMN.



INTERCHIM dispose, dans
chaque spécialité, du plus grand
choix de producteurs.

Demandez sans attendre le ser-
vice gratuit de notre revue
« Horizons Nouveaux ».

Dépt. INDUSTRIEL

Agent de nombreuses firmes
française et étrangères, INTER-
CHIM recherche et fournit tout
produit commercial fin.

Catalogue indicatif « BULK 73 » sur
demande.

INTERCHIM SARL,

B.P. 15 - 03103 MONTLUÇON
Tél. (70) 05-50-13.

**ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES
DE LA VILLE DE PARIS**

10, rue Vauquelin, Paris-5^e

9, 10 et 11 avril 1973

EXPOSITION DE MATÉRIAUX NOUVEAUX

sous le patronage de

Georges CHAMPETIER

Membre de l'Institut
Directeur de l'E.S.P.C.I.

avec la participation

de Rhône-Poulenc

du Centre National de la Recherche Scientifique

de l'Institut Français du Pétrole

du Commissariat à l'Energie Atomique

du Centre de recherches Kodak-Pathé

de l'Institut Français du Caoutchouc

de Masson et Cie - Editeurs

etc.

Renseignements : Tél. 727-95-46 ou 331-11-02 (poste 427)



EDISCIENCE

7, RUE BUFFON, 75005 PARIS - TÉL.: 707.17.92 - 707.33.06

GRAY-HAIGHT	PRINCIPES DE CHIMIE	Avril 1973
ROSENBERG	CHIMIE GÉNÉRALE (SCHAUM)	29 F
BARROW	CHIMIE RAISONNÉE (4 volumes)	18,28 F chaque
BARROW	STRUCTURE DES MOLÉCULES	23,09 F
FAYARD	INTRODUCTION A LA CHIMIE	34,40 F
MAHAN	THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE	23,09 F
ROBERTS	CHIMIE ORGANIQUE MODERNE	75,25 F
RICHARDS	ÉLÉMENTS DE CHIMIE ORGANIQUE	59,67 F

Ces ouvrages correspondent aux programmes du 1^{er} cycle des universités scientifiques, des classes préparatoires aux grandes écoles des IUT et du BTS.

CHEZ LE MÊME ÉDITEUR :

UNICHIMIE

La revue française d'enseignement de la chimie.

Parution trimestrielle — 24 F par an.

SAVEZ-VOUS QUE ...

Petrosynthèse = 35 % Compagnie Française de Raffinage + 35 % Chevron Chemical + 30 % Atlantique - Progil - Petrochimie

Atlantique-Progil-Petrochimie = 50 % Antar + 50 % Progelec

Progelec = 50 % Pechiney-Ugine-Kuhlmann + 50 % Rhône Progil

Rhône-Progil = 93 % Rhône Poulenc S.A. + 7 % Pechiney-Ugine-Kuhlmann

Si oui, notre proposition ne vous concerne pas.

Si non, nous vous offrons un document "unique"

indispensable à votre parfaite connaissance des structures financières de la chimie française,

un document complet sur les alliances dans l'industrie chimique, vous permettant, d'un seul coup d'œil, de comparer les rapports de force entre les grands groupes, ou noter les modifications récentes.

Ce document, vous pouvez l'acquérir dès maintenant :

STRUCTURES FINANCIÈRES DE LA CHIMIE EN FRANCE

Sa présentation? La plus pratique et la plus claire qui soit : une carte murale polychrome - trilingue (français-allemand-anglais) au format 120 cm x 80 cm.

Son prix : 65 F ttc

pour une commande de 10 cartes ou plus : 33 F ttc l'unité.

Retournez-nous, dans les délais les plus brefs, le bulletin de commande ci-dessous.



STRUCTURES FINANCIÈRES DE LA CHIMIE EN FRANCE

bon de commande

à adresser à : Informations Chimie - 5, rue Jules Lefebvre - 75-paris 9^e

Je désire recevoir cartes murales des **STRUCTURES FINANCIÈRES DE LA CHIMIE EN FRANCE** au prix unitaire de 65 F ttc (jusqu'à 9 exemplaires) 33 F ttc (10 exemplaires ou plus)

Je règle la somme de F par chèque postal au nom de SETE (ccp paris 25189.21), ci-joint chèque bancaire au nom de SETE, ci-joint virement international ou sur présentation de votre facture en exemplaires

nom	fonction
société	activité de la société
adresse	
ville	pays