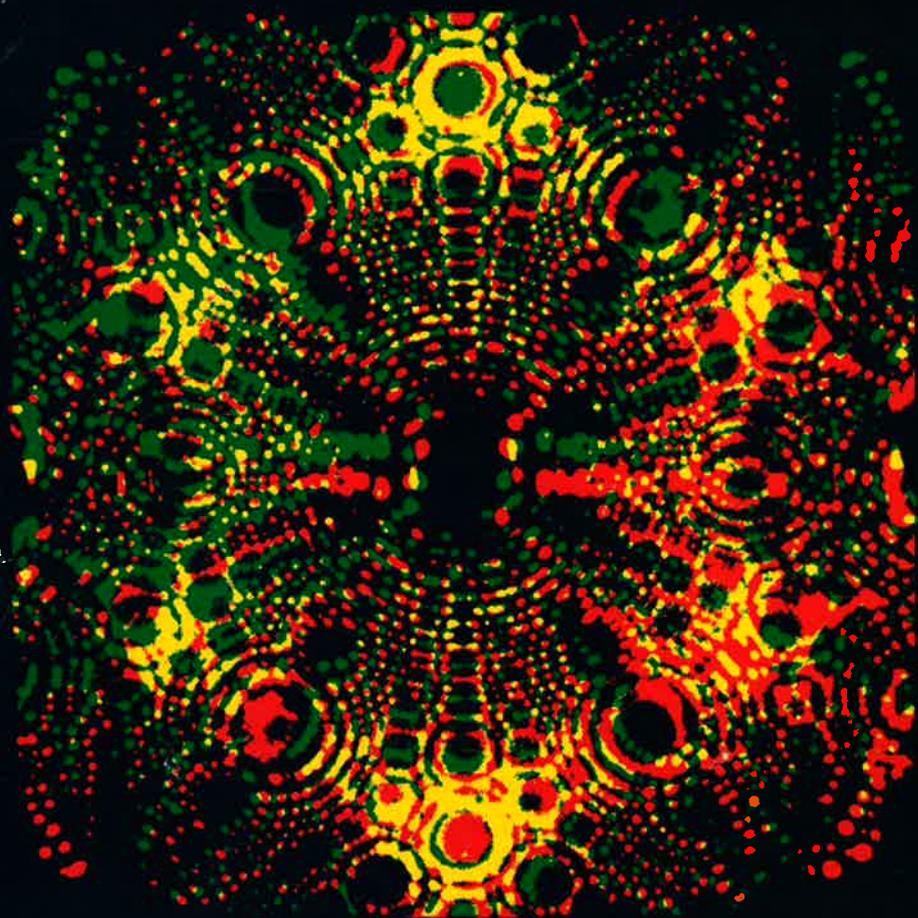


**L'actualité
chimique**

publiée
par la
Société
Chimique
de France

**mai 1973
n° 2**



ÉDITIONS DU CENTRE NATIONAL
DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

15, quai Anatole-France — 75007 PARIS
C.C.P. PARIS 9061-11 Tél. : 555-26-70

COLLOQUES INTERNATIONAUX DU C.N.R.S.

N° 205

**ÉTUDE DES
TRANSFORMATIONS CRISTALLINES
A HAUTE TEMPÉRATURE
AU-DESSUS DE 2000 K**

ODEILLO

27-30 septembre 1971

A travers les 55 communications présentées, ce volume cerne de façon complète le problème crucial dans les sciences des matériaux, des transformations cristallines à haute température. Il permet au lecteur de faire le point sur l'état de l'art des techniques expérimentales et sur l'avancement des recherches. L'analyse des phénomènes d'ordre-désordre, les problèmes de contrôle de la composition et de non-stœchiométrie, l'examen des transformations cristallines proprement dites et des diagrammes de phases constituent les lignes principales d'étude et de réflexion.



Ouvrage 21 × 29,7 — 488 pages, broché

PRIX : 149,80 F

QUI ? ...

Qui produit ? Qui fabrique ? Qui importe ? Qui représente en France, telle firme étrangère ?
Que vous soyez : directeur commercial, directeur technique, ingénieur, technicien,
responsable des achats, responsable de l'entretien.

Vous devez savoir

Pour faciliter vos achats, dans le secteur de la chimie, **Informations Chimie**
vous propose son supplément annuel.

LE CATALOGUE DES ACHATS DE LA CHIMIE

Attention : ce n'est pas un simple répertoire, mais la synthèse des informations indispensables
à tout service technique ou commercial d'une société chimique ou para chimique.

Plus de 600 pages, 6 chapitres :

- Adresses de toutes les firmes citées dans les rubriques (produits ou matériels)
- Aide-mémoire des corps chimiques
- Fournisseurs de produits chimiques (index général alphabétique - table des produits et leurs fournisseurs)
- L'engineering chimique
- Equipement et matériel (index général - table des fournisseurs par rubriques)
- Renseignements généraux (service de l'Union des Industries Chimiques - organismes internationaux - chambres syndicales).

**Une somme de 12500 articles ou matériels
et 3500 produits**



vient de paraître

Vendu sous couverture plastifiée, au prix de 150F ttc franco de port
france seulement

LE CATALOGUE DES ACHATS DE LA CHIMIE

bon de commande

à adresser à : **Informations Chimie** - 5, rue Jules Lefebvre - 75-paris 9^e

Je désire recevoir exemplaires du **CATALOGUE DES ACHATS DE LA CHIMIE** au prix unitaire de 150F ttc franco de port
france seulement

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



Centre National de la Recherche Scientifique
Laboratoire d'étude des mécanismes des réactions de
l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de
Gif-sur-Yvette.

Photo Reichel.

Sommaire

3 Point de vue

Les phénomènes de propagation et l'inflation
par François Perroux

7 Faisons le point

La catalyse hétérogène (2^e partie)
par Jean-Paul Fort et Maxime Graulier

18 La chimie et la vie

Structures et synthèses de phéromones d'insectes
par Annick Rouessac, Francis Rouessac et
Jean-Pierre Morizur

28 Enseignement

Éthique, déontologie et pratique de la thèse en chimie
par X...

31 Le laboratoire

Recherche. Développement. Appareils. Produits
nouveaux

34 Les livres

Analyses des livres reçus

42 Nouvelles de l'étranger

Échos de la Gesellschaft Deutscher Chemiker
par Françoise Beer-Poitevin

46 Communiqués et informations

52 Informations S.C.F.

Assemblée générale annuelle

Réunions

Communiqués S.C.F.

Nouveaux Membres

Demandes et offres diverses

Sommaires des fascicules du mois d'avril 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 Tréfouel
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

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

Prix du numéro : 8 F

En vente uniquement au siège
de la S.C.F.

Les phénomènes de propagation et l'inflation

par François Perroux

(Professeur au Collège de France, Directeur de l'Institut de Science Économique Appliquée)

Pour écarter une ambiguïté, rappelons que l'inflation n'est pas la hausse des prix : elle est l'excès de l'offre de monnaie qui est à l'origine d'une hausse des prix, sous des conditions déterminées et pendant une période déterminée *.

Soit, donc, en dynamique, une hausse locale des prix. Quels phénomènes de propagation peut-on caractériser en relation avec les régimes de prix (concurrence complète, concurrence hétérogène, oligopoles) ?

Puis, quelle influence exercent sur la propagation d'un flux d'excès d'offre de monnaie, les phénomènes de monopoles et de concentration ?

Bien qu'évidemment propagation des prix et propagation des flux soient liés, l'analyse doit les distinguer.

Le régime des prix et la propagation d'une élévation du prix

Considérons, en courte période, deux firmes en régime de concurrence complète, échelonnées verticalement F_1 et F_2 :

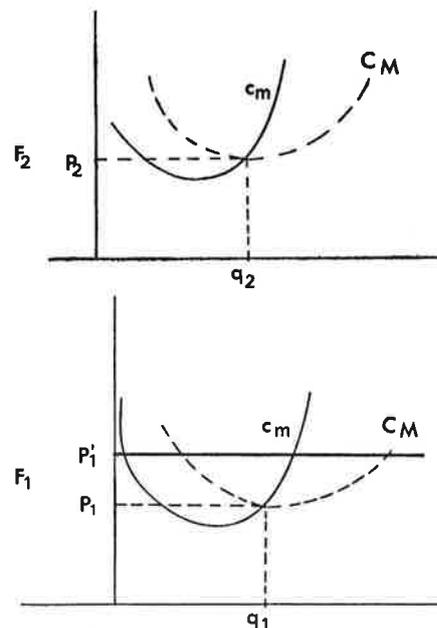


Figure 1

CM : coût moyen.
Cm : coût marginal.
P : prix.

* Cf. François Perroux, Ch. III, Inflation importées et structures sectorielles, dans l'ouvrage collectif, en collaboration avec Jean Denizet et Henri Bourguinat, *Inflation, dollar, eurodollar*, Gallimard, Idées actuelles, 1971.

Sous des conditions très restrictives, nous analysons la propagation verticale d'une élévation locale du prix (« locale » signifie ici : dans la firme F_1).

Pour chaque firme, s'écrit l'égalité $P = (P.Q) = A + (\Pi + S) + \alpha + t$.

Prix (P) multiplié par quantité (Q) égale Achat à l'extérieur (A) (produit intermédiaire), plus valeur ajoutée, c'est-à-dire (en simplifiant), profit (Π) plus salaire (S), plus amortissement (α), plus impôt (t). Nous négligeons, pour le moment, α et t . On peut exprimer aussi Π par son équivalent, $K \cdot \pi$ (capital K , multiplié par taux du profit, π) et S , par le sien, $T \cdot s$ (travail T , multiplié par taux du salaire, s).

L'achat de F_2 à l'extérieur (A_2) est le produit en valeur de F_1 , P_{v1} . F_1 vend son produit en valeur à F_2 et ne le vend qu'à elle.

Donc, pour F_2

$$P_{v2} = [A_1 + (\Pi_1 + S_1) + \Pi_2 + S_2]$$

ou $P_{v2} = P_{v1} + V_{a2}$, V_{a2} est la valeur ajoutée par F_2 .

Pour isoler l'effet d'une hausse des prix par les produits intermédiaires, on suppose, ce qui est conforme à l'hypothèse de la concurrence complète, que : le profit normal (profit normal unitaire inclus dans la courbe des coûts moyens) est le même sur tous les niveaux;

la dimension de chaque firme est la même sur tous les niveaux;

le plein emploi de K et de T est réalisé dans chaque firme de dimension optimum et fonctionnant au débit optimum sur tous les niveaux;

le prix des facteurs est le même sur tous les échelons.

Soit maintenant une élévation du prix de F_1 , par l'effet d'une cause exogène.

Cette élévation du prix dP_1 se propagera en F_2 dans une mesure déterminée par deux paramètres : la grandeur de dP_1 et la dimension de l'achat à l'extérieur de F_2

$$dP_2 = f(dP_1, A_2).$$

Si, au lieu de deux échelons, on raisonne sur N échelons verticaux

$$dP_n = f(dP_1, A_1, A_2, \dots, A_{n-1}).$$

L'élévation du prix propagé est fonction : de l'élévation initiale (dP);

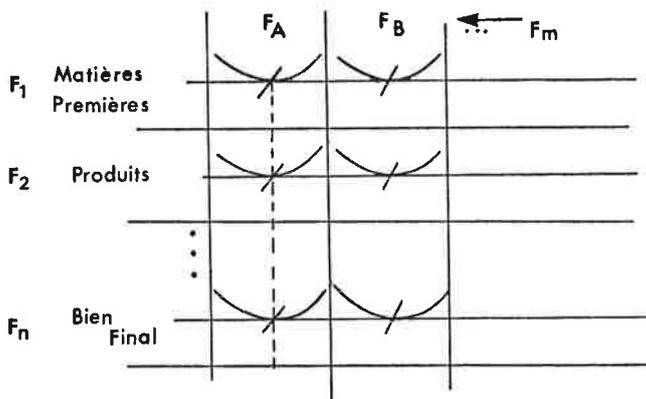
de la dimension de l'achat extérieur (produit intermédiaire sur chaque échelon);

du nombre des échelons;

et si l'on veut le préciser, de la valeur ajoutée de la firme du dernier échelon,

$$dP_n = b(dP_1, A, N).$$

En concurrence complète la hausse des prix en F_1 ne peut être réalisée qu'en un instant de raison, le profit supranormal entraîné par dP_1 , attirant sans délai la firme de dimension optimale qui rétablit l'équilibre.



Figur 2

Par conséquent F_2 n'est éliminée, elle aussi, qu'un instant de raison (elle n'aurait pu éviter de l'être que si elle avait abaissé sa courbe de coûts moyens de manière à

compenser exactement la hausse des coûts, qui lui est imposée par l'élévation du prix de P_1 compte tenu de la dimension de A_2 .

Dans ce modèle, astreignant à l'extrême, on s'interroge logiquement sur le début de l'histoire.

Comment construire le premier « achat à l'extérieur » : A_1 . Deux possibilités logiques :

A_1 est produit à l'extérieur de l'ensemble analytiquement considéré, la nation par exemple ; cela dirige la curiosité vers la propagation d'une hausse du prix des matières premières et des produits intermédiaires importés.

Ou bien, on se représente les firmes dans un modèle circulaire et clos, mettant en évidence les achats et les ventes que les entreprises se font entre elles, sans expliciter les transactions portant sur les offres et demandes de facteurs (les individus offrant les services et les firmes les achetant).

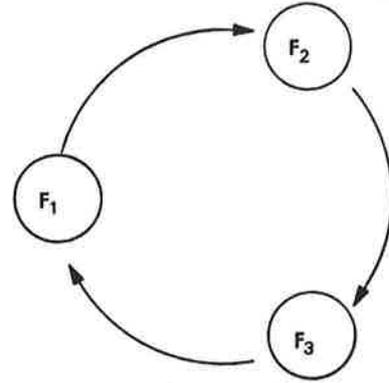


Figure 3

De même que la concurrence complète, prise en toute rigueur, informe peu sur l'innovation * qui suppose, comme moyen, un profit supranormal ** et implique comme objectif un profit supranormal durant plus qu'un instant de raison, de même ce régime informe peu sur la propagation d'une hausse « locale » du prix.

Le modèle caractérisé jusqu'ici présente un ensemble économique où des hausses (ou baisses) locales de prix sont à la fois parfaitement transmissibles (puisque le profit supranormal est exclu par construction), et à peu près impossibles, puisque les hausses (ou baisses) locales sont corrigées sans délai.

Marquons, ce qui sera utile pour la suite, que la propagation dont le sens a été retenu du haut vers le bas, se dessine aussi bien du bas vers le haut. Soit, sur un échelon intermédiaire, une hausse du prix du produit; elle pourrait (si la correction n'était pas immédiate), provoquer, en réponse, un accroissement de l'offre de F_2 impliquant un accroissement de A_2 , c'est-à-dire une augmentation de la demande s'adressant à A_1 .

C'est en s'écartant de la concurrence complète, qu'on construit une propagation plus intelligible.

La moindre distance à l'égard de la concurrence complète est prise avec le régime de la concurrence hétérogène (R. Triffin), qui admet une (faible) dose de différenciation, mais exclut tout élément oligopolique.

Ce régime est à peu près équivalent à celui du full cost ou concurrence avec un faible profit « coutumier » et avec une faible capacité inutilisée. Nous ne faisons pas, ici, de différence entre régime de full cost et régime de concurrence hétérogène. Alors sont introduits un faible profit supranormal, au-dessus du profit normal, la possibilité de faibles différences dans la dimension des firmes et la possibilité d'effets inégaux sur les firmes

* Cf. F. Perroux, La Théorie Générale du Progrès Économique, Économies et Sociétés, Cahiers de l'I.S.E.A. tomes 1 et 2, 1967.

** Supérieur au profit normal unitaire, inclus dans la courbe des coûts moyens.

d'un même échelon et sur les firmes des échelons différents, d'une même cause exogène et locale d'élévation des prix. Pour donner une détermination au modèle, on peut supposer une pression permanente au rétablissement de l'équilibre de concurrence hétérogène ou de faible profit « coutumier ».

L'introduction de cette concurrence avec très faible profit supranormal et liberté d'entrée dans l'industrie, n'entraîne pas de changement radical dans la transmission de la hausse des prix par les A (achats à l'extérieur).

Encore le nouveau modèle se sépare-t-il de la « mécanique impossible » de la concurrence complète. Il ouvre, à chaque unité, une marge de réaction et d'adaptation. La pression latérale ne procure pas une correction automatique et immédiate : en formant des hypothèses plus détaillées, on lui attribuerait une vitesse et une efficacité variables. En tout cas, chaque unité peut retenir un certain profit supranormal peu durable; un certain changement dans le degré relatif de monopole (μ) est possible. Chaque unité peut aussi, par petite différenciation, augmenter un peu sa rentabilité (ρ) (profitabilité, productivité en valeur). L'image de l'ensemble, dans ce modèle est manifestement encore très éloignée de la réalité.

On s'en approche en introduisant, sur un niveau déterminé, la concurrence monopolistique, avec monopole par politique de différenciation et par politique de coût de vente (selling costs).

Dans le premier cas, on le sait, même en équilibre complet dans l'industrie, les prix ne sont pas égaux entre eux.

Dans le second, l'action sur le consommateur et sur les autres firmes, dans l'industrie, est possible.

La concurrence monopolistique étant supposée présente aussi du côté des facteurs, les rapports entre offres de facteurs et demandes de facteurs ne sont plus déterminables selon un modèle simple et uniforme. En généralisant les hypothèses d'E. Chamberlin ou de J. Robinson on obtient la firme active, capable par sa stratégie, de transformer son environnement (environnement plastique), par opposition à la firme à environnement paramétrique. En ce cas, sur chaque niveau, on distinguera des firmes à environnement plastique et des firmes à environnement paramétrique. Une hausse locale des prix sera transmise et amplifiée (ou éventuellement amortie) selon la stratégie des firmes actives. Cela ne signifie évidemment pas que toute régularité dans la propagation disparaît. Cela signifie qu'à un milieu mécanique de propagation se substitue un milieu stratégique. La hausse de l'un des prix ou de tous les prix, en A, ne s'impose plus à l'unité; elle devient l'une de ses variables stratégiques, parmi d'autres.

L'introduction du duopole (représentation simplifiée, comme il est habituel, de l'oligopole) entraîne soit les conflits connus de prix, soit la préparation de l'entente, soit l'entente avec prix de monopole relativement stable pendant une période et corrigé de période en période. Comme la concurrence duopolique (oligopolique) est souvent intense par le prix et par l'innovation, un ensemble composé de firmes relativement influencées ou dominées par le duopole (oligopole) sur un échelon, transmet, selon les sous-modèles choisis, les effets les plus variés aux unités en relations d'affaires avec lui. L'augmentation du prix sur un échelon dP est affectée, dans ses effets successifs et dans son effet terminal, de coefficients variés de degré de monopole (μ) et de changement dans la productivité (productivité ou rentabilité) (ρ).

On a, jusqu'ici, considéré uniquement la propagation d'une hausse des prix sur les achats à l'extérieur; A, dans $P_v = A + V_\alpha$.

Les prix des biens de consommation finale (et d'usage) enregistrant les conséquences d'une élévation locale et sur A et sur V_α propagent à leur tour leurs

conséquences sur les salaires réels; cet effet qui peut être construit de bas en haut de la hiérarchie productive y rencontre a) des régimes variés de prix, b) dans un ensemble qui n'est pas stable, quant à l'articulation des régimes de prix.

Pour ces deux raisons il provoque des conséquences différentes suivant les « parties » ou « zones » du milieu de propagation.

Précisons. Sur chaque échelon on a :

$$P_v = A + S + \Pi.$$

A partir de l'élévation d'un prix, la propagation de la hausse du prix se fait :

verticalement : de haut en bas et (indirectement) de bas en haut par les A, c'est-à-dire par les produits intermédiaires A_1, A_2, \dots, A_n , sur tous les niveaux; horizontalement sur tous les niveaux, par l'effet des imperfections de la concurrence (ou par l'imperfection de l'entrée dans l'« industrie »).

Ces traits concernent les rapports entre les entreprises : ces actions se répercutent évidemment sur S et Π , (productivités en valeur, profits unitaires).

Mais deux autres canaux de propagation concernent spécialement les deux éléments de la valeur ajoutée S et Π .

Le canal : produits agricoles \rightarrow industries de transformation \rightarrow appareil de distribution au consommateur final peut être appelé canal du coût de la vie : il agit de façon privilégiée sur S.

Le canal : Fonds prêtables \rightarrow Intermédiaires financiers (de collecte et, éventuellement à part de ceux-ci, de distribution) \rightarrow Producteurs, peut être appelé canal du capital de production : il agit de façon privilégiée sur Π .

Le tableau déjà complexe présenté jusqu'ici ne rend pas pleinement justice aux analyses concernant, de façon un peu plus synthétique, les monopoles et les stratégies de puissance dans l'échelonnement vertical des unités*.

Pour les prendre explicitement en compte, on introduit monopoles, monopoles bilatéraux, duopoles, concurrences monopolistiques, concurrences voisines de la concurrence complète, sur deux ou plusieurs degrés. Souvent la pluralité des stratégies s'obtient, en même temps que de fréquents désavantages du consommateur final. Ce n'est pas le lieu de traiter ces points en détail. Il faut plutôt fixer l'attention sur un double schéma synthétique concernant la propagation d'une hausse des prix dans un ensemble économique divisé en sous-ensembles : initial (i), intermédiaire (im) et terminal (T).

Verticalement : $dP_i \rightarrow dP_{im} \rightarrow dP_T$.

Sur tous les niveaux, le coût de la vie dC agit sur le salaire, qui agit sur le prix

$$dC \rightarrow dS \begin{cases} \nearrow dP^i \\ \rightarrow dP_{im} \\ \searrow dP_T \end{cases}$$

Clairement, tant pour le profit que pour le salaire, on marque ainsi, dans un processus amorcé par une hausse des prix que l'effet global net est la résultante d'un effet de monopole (μ), plus exactement d'un changement différentiel dans l'effet de monopole) et d'un effet de productivité (ρ) (changement différentiel dans la productivité).

Le monopole, la concentration et la propagation des flux

La propagation d'un changement de prix, compte tenu du régime des prix et en période courte, prépare la présentation d'un schéma de propagation des flux, en moyenne et longue période.

Le fait majeur dans l'économie contemporaine, souvent

* Cf. Wilhelm Krelle, Production, demande, prix, Gauthier-Villars, Paris, 1970, p. 509 à 542.

très peu intégré frontalement à l'analyse de l'inflation, est la concentration.

C'est, pour la Banque, la prépondérance de la grande unité mesurée par sa participation à un volume de crédit; pour l'Industrie, la grande unité mesurée par sa participation au produit de l'industrie.

*C'est aussi, dans l'un et l'autre domaines, le groupe. Groupe financier et groupe économique (si l'on veut les distinguer); dans l'intrication des pouvoirs des unités participantes, l'égalité est très rare; si bien que le modèle propre à l'analyse est la macrounité, ou ensemble d'unités ordonnantes et d'unités subordonnées *. La conséquence la plus générale est la présence d'offres et de demandes de liquidité qui sont concentrées.*

*Considérons les demandes de marchandises comme des offres de monnaie et les offres de monnaie comme des demandes de marchandises. Sous ce premier rapport, les offres et les demandes concentrées des grandes unités et des groupes exercent sur un grand ensemble, par exemple national, une action qui n'est pas la même, très clairement, que celles d'offres et de demandes atomistiques dont la somme serait du même montant. En ce qui concerne les anticipations, il ne peut être question de la compensation des erreurs. En outre le parallélisme d'attitudes étant fréquent, en expansion ou en contraction, l'action des flux concentrés est spécifique. Théoriquement, sous des conditions déterminées l'action des Grands impose une pression inflationniste ou déflationniste au reste de l'économie. Considérons maintenant la capacité des unités d'obtenir une injection de liquidité additionnelle (création de crédit ou billets), du système bancaire ou de l'État. On ne nie pas du tout que la multitude des petites unités ne puisse exercer une action dans ce domaine. Mais, on retient que l'action des grandes unités et de leurs groupes économiques et financiers résulte souvent de convergence d'intérêts; elle peut être concertée et organisée et constitue alors une « grande puissance » **.*

* Cf. François Perroux, *Économies et Sociétés*, 2^e éd. P.U.F., 1964, *L'Économie du XX^e siècle*, 3^e édition, P.U.F., 1969.

** Est-il interdit de penser que les « Grands » à l'intérieur se procurent, eux aussi, leurs droits de tirage spéciaux ?

L'action des flux concentrés se précise à propos de l'investissement et de la spéculation. Les investissements les plus importants (rénovations industrielles, urbanisme, grands travaux publics, etc...) s'opèrent par investissements complémentaires et liés de production industrielle et d'infrastructures. Leurs périodes de maturation sont longues, le produit additionnel qu'ils engendrent ou favorisent n'apparaît qu'après un délai. De là, pendant un assez long temps, un flux monétaire (décidé par les Grands), sans contrepartie de flux réel.

Soit maintenant la spéculation financière. Qu'elle porte sur les opérations boursières ou sur les cours des devises étrangères, elle est, pour une large part, le fait de Grands (intermédiaires spécialisés, ou groupes économiques et financiers, consacrant une part de leurs activités à ces opérations). Elle contribue, directement ou indirectement, à qualifier une situation inflationniste.

*
* *

L'analyse précédente nous livre quelques enseignements. La propagation des changements des prix et des flux ne peut jamais être utilement analysée en supposant que le milieu est homogène. Or, c'est ce que l'on fait quand on rapproche un modèle de marché parfait de données institutionnelles sur la monnaie et sur la banque.

Verticalement et horizontalement, l'ensemble économique est formé de sous-ensembles hétérogènes. Quant au régime des prix et quant à la distinction : firmes à environnement plastique, firmes à environnement paramétrique.

Il en résulte que les liaisons sont incertaines entre le déséquilibre entre les flux et la hausse des prix. Et, non moins, que le « globalisme » monétaire, sous quelque forme que ce soit, est difficilement acceptable.

Il est hautement vraisemblable qu'un changement de prix imputable à une origine exogène se propage avec de fortes déformations.

Il est hautement vraisemblable aussi que les flux des Grands (économiques et financiers) exercent des « effets de dimension » non négligeables.

La préparation des catalyseurs : artisanat ou science ? *

par Jean-Paul Fort

(Société Rhône-Progil, Centre de recherches d'Antony)

et Maxime Graulier

(Société Rhône-Progil, Centre de recherches d'Antony)

I. Introduction générale

Des études récentes (1, 2) montrent que le marché des catalyseurs bénéficiera, tant en Europe qu'aux U.S.A., d'un taux d'expansion annuel d'environ 8,5 % d'ici à 1975. D'ores et déjà, son chiffre d'affaires est important : 700 millions de francs pour l'Europe de l'Ouest et deux fois plus pour les États-Unis. En Europe, les catalyseurs de reformage arrivent en tête (20 % du chiffre d'affaires), suivis par les catalyseurs d'oxydation (15 %), de polymérisation (15 %), de craquage (11 %) et d'hydrogénation (7 %).

En dehors d'un marché captif toujours difficile à évaluer, les producteurs et vendeurs de catalyseurs sont nombreux. En ne considérant que les plus importants, citons aux U.S.A. : American Cyanamid, Grace Davison, Harshaw, C.C.I., U.O.P., Girdler — en Europe de l'Ouest, tous les grands groupes chimiques ont une division spécialement chargée de ces produits spéciaux : B.A.S.F., I.C.I., Bayer, A.K.Z.O., (Ketjen) Rhône-Progil (Procatalyse). Il existe également des Sociétés spécialisées, telles que Topsoe et C.C.E. Le tableau 1 résume cette situation.

Cet article, le second d'une série de trois (17) concerne la fabrication des catalyseurs, fabrication vue sous deux angles :

La préparation au laboratoire fait appel aux notions de chimie du solide et vise l'optimisation du grand nombre de qualités demandées au catalyseur en fonction d'un emploi industriel, donc d'un réacteur particulier adapté à une réaction. Nous étudierons quels sont les moyens d'action et leurs conséquences à chaque étape de l'élaboration d'un catalyseur défini; ceci en choisissant quelques exemples particuliers assez bien élucidés.

La fabrication industrielle doit assurer une reproductibilité du catalyseur. L'enchaînement d'opérations unitaires précises (précipitation, broyage, mise en forme,

* Le premier article de cette série, « La catalyse hétérogène », par R. Maurel et M. Graulier, a été publié dans le numéro 1 de l'Actualité Chimique (Avril 1973).

Tableau 1.

A. Marché des catalyseurs en Europe. Chiffres d'affaires en millions de dollars.

Année	Industrie pétrolière	Industrie chimique	Marché captif	Total
1970	46 784	62 688	9 952	119 424
1975 (Estimation)	64 400	98 800	15 900	179 100

B. Marché des catalyseurs en Europe et aux États-Unis. Chiffres d'affaires par procédé.

	Europe		U.S.A. *	
	Millions de dollars	%	Millions de dollars	%
<i>Industrie pétrolière :</i>				
Reformage	28	20,2	30	13,5
Craquage catalytique	14,9	10,7	69,1	31
Hydrotraitement (désulfuration, dénitration)	7	4,9	10,2	4,6
Hydrocraquage	2	1,4	12,8	5,7
<i>Industrie chimique :</i>				
Oxydation	21,1	15,2	20,8	9,3
Polymérisation et alkylation	22,1	15,8	32	14,3
Hydrogénation	10,1	7,3	12,9	5,8
Hydrogène, ammoniac et méthanol	10	7,1	10,4	4,7
Synthèse organique	9,4	6,6	8,7	3,9
Déshydrogénation	1,1	0,7	3,2	1,4
Autres	2	1,4	13	5,8
Marché captif	12	8,6		

* Marché captif inclus.

traitements hydrothermiques ou thermiques, imprégnation... par exemple) est explicité à l'aide des connaissances acquises.

II. Les catalyseurs : définitions, propriétés

Nous distinguons les catalyseurs massiques et les supportés. Pour nous, les *massiques* sont exclusivement constitués de substances actives. Comme exemples importants, prenons le nickel de Raney, le chromite de zinc pour la synthèse du méthanol, le chromite de cuivre et le molybdate de cobalt pour certaines réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation. Dans cette définition, nous considérons aussi comme catalyseurs massiques, les alumines de transition, les silice-alumine ou les zéolithes, dans la mesure où elles constituent des catalyseurs proprement dits, notamment dans les applications à la catalyse Claus et au craquage des pétroles. Ce sont aussi les *supports* les plus importants. Il y a donc risque d'ambiguïté dans cette définition et si nous avons classé ces produits parmi les massiques, c'est surtout parce que leur technique de fabrication ne diffère pas sensiblement de celle des oxydes mixtes catalyseurs tels que les chromites ou les molybdates.

Les catalyseurs *supportés* comportent des substances catalytiquement actives (métaux, oxydes, sels) diluées par un support (alumine, silice, charbon actif, silice-alumine, etc...), conférant à l'ensemble les propriétés texturales et mécaniques recherchées. Le support peut être préalablement mis en forme (on l'imprègnera ou l'enrobera). L'ensemble support-substances actives peut aussi être coaggloméré en fin de fabrication.

Un catalyseur dont le support apporte seulement une part de l'activité (caractère bifonctionnel des catalyseurs de reformage par exemple) sera classé ici.

Il n'est pas question, dans les limites de cet article, de traiter tous les cas possibles. L'important est de dégager les principales opérations unitaires et d'expliquer à l'aide de quelques exemples leur rôle et les conséquences qu'elles ont sur les propriétés du catalyseur fini.

Dans un premier chapitre, nous traitons des catalyseurs supportés dont le support préexiste.

Dans la deuxième partie, nous avons choisi les catalyseurs supportés coagglomérés en raison de leur importance industrielle et de leur complexité plutôt que les massiques ou les supports dont les techniques de préparation sont analogues.

Propriétés recherchées pour un catalyseur industriel

Activité

C'est la recherche d'un réacteur de faible volume, de la productivité maximale, de la température de fonctionnement la plus basse.

Sélectivité

Tout en déterminant une vitesse élevée de la réaction recherchée (activité), le catalyseur doit maintenir à un niveau de vitesse très faible les réactions parasites (par exemple combustion, pyrolyse et en général réactions parallèles ou successives à la réaction à favoriser). Les propriétés de *texture* (surface spécifique et porosité) sont des paramètres importants de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs.

Stabilité

Le niveau d'activité et de sélectivité du catalyseur neuf doit se maintenir aussi longtemps que possible. Ceci implique une bonne résistance aux « poisons », une structure et une texture stables en conditions normales de marche. Le catalyseur doit aussi avoir une certaine résistance aux « accidents » (périodes de démarrages et d'arrêts, modifications intempestives des conditions opératoires normales). En plus de l'influence sur l'activité et la sélectivité, un manque de stabilité structurale peut avoir des conséquences fâcheuses sur les propriétés mécaniques du catalyseur.

Résistance mécanique

Dans un lit catalytique, le catalyseur ne doit pas s'écraser sous son propre poids, ni se briser au cours des opérations de manutention. On évalue cette propriété par le test de mesure de la *résistance à l'écrasement grain à grain*, qui consiste à faire la moyenne des forces nécessaires pour écraser une vingtaine de granulés pris individuellement et choisis au hasard dans un lot. D'autre part, le catalyseur doit avoir une bonne résistance à *l'attrition* (érosion, abrasion). Cette propriété est utile pour les catalyseurs en lit fixe (attrition au cours des manipulations avant mise en place, érosion par des gaz passant à grande vitesse, mouvements limités des grains sous l'influence de vibrations ou d'à-coups de pression ou de débits en cours d'utilisation). Elle est capitale pour les catalyseurs en lits mobiles (lits fluidisés, lits régénérés en continu par extraction et recyclage après traitement d'une fraction de la charge). Les tests normalisés de mesure de la résistance à l'attrition consistent en une agitation intense du catalyseur pendant un temps déterminé et à la mesure du pourcentage de « fines » produites.

Une mauvaise résistance mécanique entraîne toujours la formation de fines et en conséquence un colmatage partiel des lits fixes et une augmentation des pertes de

Opérations unitaires	Moyens d'action	Conséquences
<pre> graph TD A[Dissolution n sels] --> B[Précipitation ou coprécipitation ou cogélification] B --> C[Traitement hydrothermique Mûrissement] C --> D[Lavage] E[Sels (dissous ou non)] --> D D --> F[Malaxage] F --> G[Préséchage] G --> H[Mise en forme] H --> I[Traitement hydrothermique Mûrissement] I --> J[Séchage] J --> K[Calcination] K --> L[Activation spéciale] K --> M[Imprégnation] M --> I </pre>	<p>pH, concentration, température, nature des ions, durée</p> <p>pH, température, sel (échange)</p> <p>Teneur en sels, mode d'introduction (solide, liquide), pH, température, rhéologie</p> <p>Température, humidité</p> <p>Pastillage, extrusion (vis, piston...), concassage, atomisation, gélification, dragéification</p> <p>(Voir ci-dessus)</p> <p>Voir calcination</p> <p>Nature, concentration de la solution pH, tiers solvant</p> <p>Température, humidité, atmosphère, pression, durée</p>	<p>Texture Structure Homogénéité</p> <p>Texture (porosité), pureté</p> <p>Homogénéité, texture</p> <p>Mise en forme ultérieure homogène et reproductible</p> <p>Propriétés mécaniques Texture (porosité), morphologie, granulométrie</p> <p>(Voir ci-dessus)</p> <p>Dispersion des substances actives (macro et microscopique) Texture Structure Stabilité Dispersion des métaux, sels et oxydes actifs</p> <p>Mise en régime rapide</p>

Figure 1. Schéma général de fabrication.

charge. En lit mobile, elle entraîne une variation de la granulométrie et une perte de matière.

Morphologie

Le catalyseur doit pouvoir être produit sous une forme et avec une granulométrie adaptée au procédé. La forme sphérique est recherchée pour les procédés en lits mobiles (bonne résistance à l'attrition). Pour les lits fixes, à taille moyenne de particules égales, les anneaux et les billes occasionnent des pertes de charge moindres que les pastilles et les extrudés qui eux-mêmes sont préférés aux concassés. La granulométrie du catalyseur, en plus de son influence sur les pertes de charge, joue aussi un grand rôle sur la vitesse de diffusion des réactifs et des produits.

Régénéralité

Le catalyseur idéal qui se retrouverait intact après une utilisation prolongée, est encore à l'heure actuelle une pure vue de l'esprit. Tous les catalyseurs *vieillissent*, c'est-à-dire qu'ils perdent peu à peu leurs performances initiales. Nous voyons trois causes essentielles à ce phénomène :

Un *empoisonnement* : dépôt de carbone en surface, fixation d'inhibiteurs de la réaction (par exemple impuretés contenues dans la charge : composés sulfurés, métaux lourds des charges pétrolières).

Des modifications texturales et structurales du catalyseur (recristallisation lente de la phase active, réactions entre la phase active et le support).

Une perte de matière active par volatilisation.

Certains de ces phénomènes sont au moins partiellement réversibles et par un traitement approprié de *régénéralité* (brûlage du carbone, balayage à l'aide de gaz convenables pour désorber les impuretés fixées, traitements de pyrolyse, injection de réactifs), le catalyseur doit pouvoir retrouver partiellement ou totalement ses propriétés initiales. Il est souhaitable que ces traitements de régénéralité puissent être renouvelés plusieurs fois au cours de la vie du catalyseur.

Propriétés thermiques

On recherche surtout une bonne conductivité thermique, de façon à favoriser les échanges de chaleur.

Reproductibilité de la fabrication

Ce problème est l'un des plus importants pour le fabricant. On verra au cours des exemples traités ci-dessous que les techniques de préparation sont souvent délicates et que de très faibles variations des conditions de préparation peuvent entraîner des modifications considérables des propriétés des produits.

Prix

Surtout pour les catalyseurs d'usage courant, la concurrence est vive entre les fabricants. On recherchera donc des procédés de fabrication les moins complexes possible et utilisant le minimum de matières premières chères. En fait, dans le coût de fabrication d'un produit par un procédé catalytique, on distingue deux notions de rentabilité : rapport prix de la charge de catalyseur à l'investissement et coût du catalyseur à la tonne produite. On constate, le plus souvent, que le prix du catalyseur n'intervient que pour une faible part, de l'ordre de quelques pourcents.

Le catalyseur fini réalisera un *compromis* entre ces impératifs. Les connaissances générales sur la catalyse permettent tout au plus une orientation concernant le type de catalyseur adéquat pour une application donnée. Elles ne peuvent servir à prédéterminer l'ensemble des caractéristiques que nous venons d'évoquer. C'est assez

dire combien la préparation à l'échelle du laboratoire et *a fortiori* à l'échelle industrielle, posera de problèmes. Le choix d'un mode opératoire précis, le contrôle, à chaque étape de la fabrication, des paramètres définissant le catalyseur, ses propriétés physicochimiques et ses propriétés catalytiques, sont d'une importance capitale.

Essayons de matérialiser ce que peut être l'enchaînement des opérations unitaires dans une chaîne fictive aussi complexe que possible (fig. 1).

L'imagination aidant, tous les enchaînements d'opérations unitaires sont possibles. Des tableaux à double entrée pourraient permettre de combiner de bien des manières possibles les maillons d'une hypothétique chaîne de fabrication. C'est d'ailleurs la seule originalité de bien des brevets. Nous n'entrerons pas dans cette façon de voir et retenons quelques cas typiques relativement simples, en tout cas bien élucidés, pour ne pas tomber dans le travers de la « cuisine » qui — chaque gastronome le sait bien — n'a pas pour vertu la reproductibilité ici recherchée.

Pour chaque exemple traité dans les chapitres suivants, nous essaierons d'expliciter les moyens d'action et leurs conséquences pour l'obtention d'un type de catalyseur défini.

III. Les catalyseurs imprégnés

Considérons donc, selon ce schéma général, les différents cas qui peuvent se présenter dans un processus d'imprégnation du support préalablement mis en forme. Nous irons du simple (absence d'interaction du support et des substances actives) au complexe.

III.1. Cas d'un support inerte. Techniques d'imprégnation et d'activation par calcination

Le rôle du support est simplement dans ce cas de présenter convenablement la matière active. Il apporte au catalyseur fini sa morphologie, sa texture et sa résistance mécanique. Le catalyseur sera obtenu par addition au support d'un composé soluble susceptible de donner par traitement thermique la phase active recherchée (*précurseur* de la phase active).

Par exemple, la matière active des catalyseurs de synthèse de l'oxyde d'éthylène est l'argent métallique correctement dispersé. Un excès de dispersion oriente la réaction vers la combustion de l'éthylène. Par contre, une dispersion insuffisante fait baisser l'activité du catalyseur et favorise son vieillissement par frittage du métal.

Le catalyseur est défini par des choix indépendants :

Morphologie et résistance mécanique du support
Ceci doit résoudre les problèmes de remplissage des tubes réactionnels, de l'adaptation du catalyseur au réacteur.

Texture de ce support

Un support de très faible *surface spécifique* est nécessaire. Dans le cas contraire, les réactions de combustion prennent le pas sur l'oxydation ménagée (absence de sélectivité).

Le *volume poreux* du support conditionne en partie la teneur en argent du catalyseur et sa dispersion macroscopique au sein des grains. La présence de *pores* de *grand diamètre* favorise la diffusion des gaz et l'équilibre thermique.

Nature du précurseur

C'est le point le plus important pour ce type de catalyseur. Sa décomposition, à une température

optimale choisie, définira la dispersion microscopique de l'argent métallique dans le catalyseur. Suivant le sel d'argent soluble choisi et suivant sa température de décomposition, on aura ou non des cristallites d'argent assez fins pour développer la surface métallique nécessaire (quelques m^2/g) à une bonne activité catalytique (voir figure 2). Le lactate d'argent constitue un bon choix. Sa décomposition conduit à de l'argent bien dispersé et résistant bien au vieillissement par frittage. Par contre, l'utilisation du nitrate d'argent conduit à des catalyseurs inactifs.

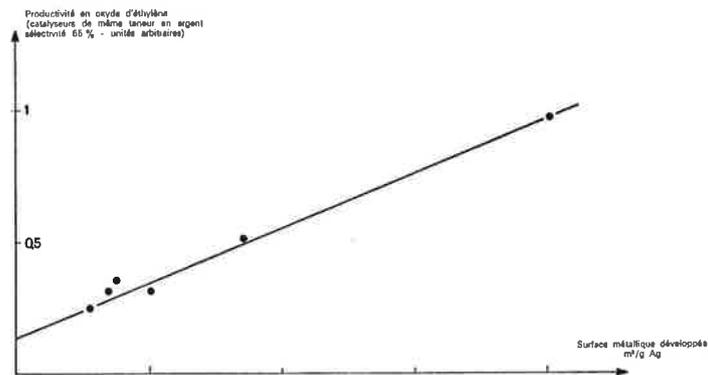


Figure 2. Influence de la dispersion de l'argent sur l'activité de catalyseurs d'oxydation de l'éthylène.

On prépare le catalyseur par immersion d'un support céramique (alumine alpha, mullite ou carbure de silicium par exemple) dans une solution concentrée de lactate d'argent. Après égouttage, le catalyseur est traité par de l'air chaud pour évaporer la solution et décomposer le sel d'argent. La température de traitement est déterminée de façon à ce que cette décomposition soit complète tout en évitant le frittage de l'argent.

III.2. Cas d'une interaction entre le support et la matière active. Technique d'activation par réduction. Catalyseur d'hydrogénation

Lorsque le catalyseur fait appel à un support de grande surface, l'interface support-matière active prend une importance telle qu'il est rare qu'aucune interaction n'intervienne entre ce support et cette matière active. Cette interaction est néfaste si elle a pour conséquence

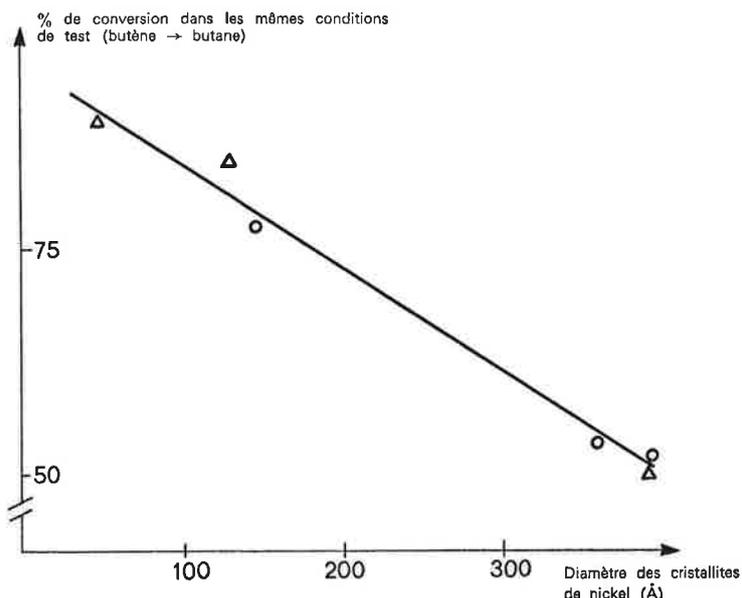


Figure 3. Influence de la dispersion du métal sur l'activité hydrogénante des catalyseurs au nickel supporté (référence 4).

△ : catalyseurs sur alumine
○ : catalyseurs sur silice.

la disparition de la phase active par réaction avec le support. Dans certains cas par contre elle est bénéfique et nous décrivons un exemple de ce type. L'activité des catalyseurs d'hydrogénation constitués de nickel dispersé sur des oxydes à grande surface dépend essentiellement de l'importance de l'interface gaz-métal, c'est-à-dire de la quantité de nickel métallique et du degré de dispersion de celui-ci. Ceci est vrai, quel que soit le support utilisé (voir figure 3). Le support n'a donc pas de rôle catalytique propre mais un choix judicieux de sa nature peut conduire à une meilleure dispersion et à une stabilisation de la phase active par interaction avec le support.

Le choix du support est alors le paramètre le plus important de la préparation. En particulier, pour des textures analogues (surface spécifique de l'ordre de 40 à 200 m^2/g) et pour la même méthode de préparation, les catalyseurs sur silice sont très différents des catalyseurs sur alumine.

Ces catalyseurs sont préparés par imprégnation de nitrate de nickel, calcination à l'air pour transformer le sel en oxyde, puis réduction de cet oxyde par traitement à l'hydrogène. Aucun phénomène, tel qu'une adsorption sélective (chromatographie) ou une décomposition du sel au contact du support n'a d'importance ici. Le nitrate de nickel se trouve donc réparti d'une manière homogène à l'intérieur des grains. Étudions les propriétés de tels catalyseurs :

Réductibilité de l'oxyde de nickel

On constate que dans des conditions de réduction identiques, l'oxyde de nickel sur silice se réduit beaucoup plus facilement que sur alumine (voir fig. 4). On atteint dans le premier cas un taux de réduction de 100 %; par contre, ce taux ne dépasse pas 80 % sur les supports d'alumine, même après un traitement vers 600 °C.

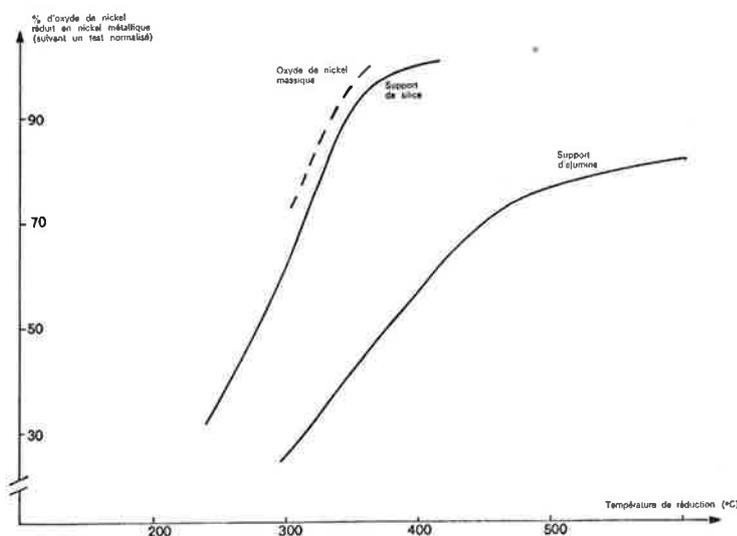


Figure 4. Réductibilité de catalyseurs à 10 % de Ni sur supports de 100 m^2/g .

Activité catalytique

Celle-ci, nous l'avons vu, est fonction de la surface métallique disponible. Pour une même teneur en métal, en dépit d'un taux de réductibilité plus faible, les catalyseurs sur alumine sont plus actifs que les catalyseurs sur silice. Pour atteindre l'activité d'un catalyseur à 10 % de Ni sur une alumine de 100 m^2/g , il est nécessaire de déposer 20 % de Ni sur une silice de 300 m^2/g . Si une grande surface de silice favorise la dispersion du métal, dans le cas de l'alumine, la nature même du support détermine un degré de dispersion élevé du nickel et donc une excellente activité (tableau 2).

Tableau 2

Catalyseurs d'hydrogénation. Degré de dispersion du nickel.

Type de catalyseur	Température de réduction du catalyseur	Taille moyenne des cristallites de nickel pour des catalyseurs sur support de surface spécifique			
		100 m ² /g	150 m ² /g	200 m ² /g	300 m ² /g
10% Ni sur silice	350 °C	400 Å	400 Å		150 Å
10% Ni sur alumine	450 °C	130 Å		50 Å	

Stabilité

La stabilité du catalyseur dépend surtout de sa résistance au frittage dans les conditions d'utilisation. On peut simuler ce vieillissement normal par un traitement de réduction à plus haute température. La figure 5 montre que plus cette température est élevée, plus la quantité de nickel sous forme métallique augmente (ce qui est favorable) mais plus les cristallites grossissent (chute de l'interface métal-gaz, défavorable). L'optimum d'activité du catalyseur est défini par le meilleur compromis entre ces deux tendances (3). Si dans le cas des supports de silice, le frittage du nickel est le phénomène déterminant à partir d'une température de réduction de 350 °C, dans le cas des supports d'alumine, ce frittage ne devient gênant qu'au-delà d'une température de réduction de l'ordre de 450 °C. Cette stabilité du nickel dans l'état de dispersion optimal confère aux catalyseurs sur alumine une durée de vie prolongée et une bonne régénéralité (possibilité de brûler le carbone qui peut se déposer sur le catalyseur sans que la température atteinte au cours du traitement n'entraîne un frittage du métal).

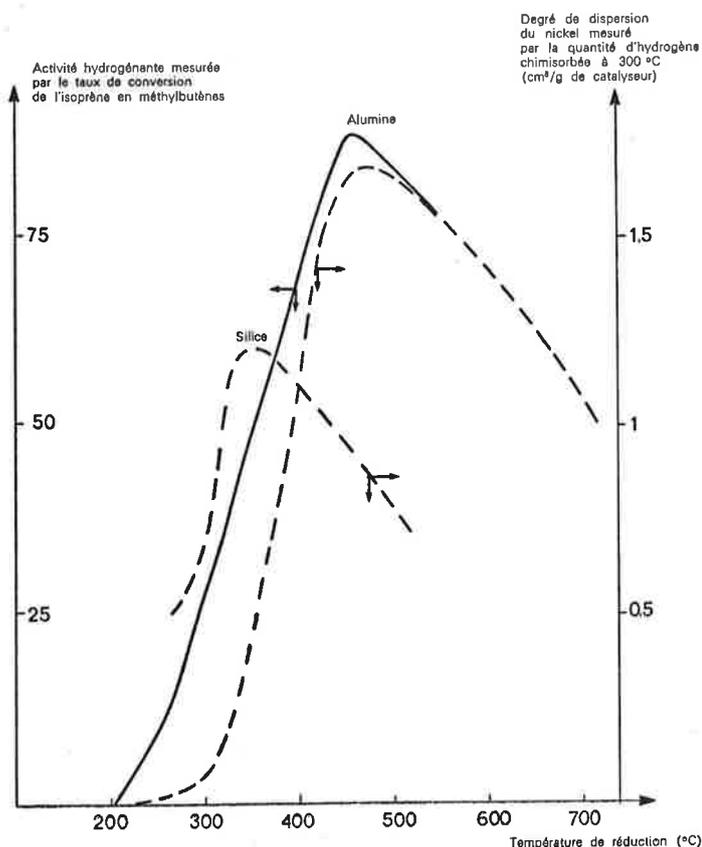


Figure 5. Stabilité des catalyseurs d'hydrogénation au nickel supporté (référence 3).

Ces propriétés particulières des catalyseurs sur alumine sont explicables par l'interaction de l'alumine avec l'oxyde de nickel (4). La silice peut être considérée comme un support inerte, les réductions de NiO massif ou de l'oxyde de nickel supporté par SiO₂ sont semblables. Par contre, sur alumine, les cristallites de nickel formés par réduction de l'oxyde libre (environ 70 %) sont noyés dans une phase de type aluminat de nickel très désorganisé qui s'oppose au frittage. On peut en effet déceler sur certains catalyseurs une structure très diffuse d'aluminat de nickel se superposant à Ni métal, NiO et à l'alumine de transition.

III.3. Cas d'un support jouant un rôle catalytique Technique d'imprégnation par adsorption

Dans de nombreux cas, en plus de ses fonctions déjà décrites, le support joue un rôle catalytique propre qui s'ajoute à celui des substances actives qu'on y dépose. A titre d'exemples classiques, citons les catalyseurs de reformage, d'hydrocraquage et d'isomérisation.

Les catalyseurs de reformage des naphthas sont composés de métal précieux dispersé sur une alumine de transition de grande surface, ultra-pure et présentant un caractère acide. Il s'agit d'un catalyseur bi-fonctionnel, c'est-à-dire, du moins très schématiquement, comportant une fonction acide apportée par l'alumine dopée par du chlore, dont le rôle est de favoriser les réactions d'isomérisation et une fonction apportée par le métal précieux dont le rôle est de favoriser les réactions de déshydrogénation. Ces catalyseurs, d'un prix de revient élevé, font l'objet de soins particulier en ce qui concerne le choix du support et la technique de dispersion du métal sur ce support.

Choix du support

L'impératif d'acidité du support fait choisir une alumine de transition éta obtenue par calcination de bayérite ou une alumine gamma cubique obtenue par calcination de boehmite ultra-fine. Ce dernier type d'alumine est préféré en général à cause des mauvaises propriétés mécaniques de l'alumine éta.

L'impératif de pureté (le soufre, l'arsenic, l'antimoine sont des poisons; les alcalins et les alcalino terreux diminuent fortement le caractère acide) limite le choix à des aluminés issues de gel d'hydroxyde pur. Les supports utilisés contiennent moins de 100 ppm d'alcalins; moins de 500 ppm d'impuretés totales. Enfin, pour avoir une bonne dispersion du métal précieux, il est nécessaire d'utiliser un support de grande surface spécifique (environ 200 m²/g).

Imprégnation.

Les nouveaux catalyseurs de reformage contiennent, outre du platine (0,3 à 0,7 %), un autre métal (rhénium, germanium, gallium, iridium, indium, etc...) dans un but de meilleure activité et surtout meilleure stabilité du catalyseur. On note même actuellement l'apparition de catalyseurs « tri-métalliques ». Nous nous contenterons d'envisager le cas classique d'un catalyseur Pt/Cl/Al₂O₃ où le précurseur du platine est l'acide chloroplatinique H₂PtCl₆. Nous décrivons une méthode spéciale d'imprégnation dite par adsorption compétitive.

Les anions d'acides forts (Cl⁻; [PtCl₆]⁻) s'adsorbent très fortement sur certains sites actifs de l'alumine. L'imprégnation selon les méthodes déjà décrites, avec une solution d'acide chloroplatinique pur, de façon à fixer par exemple 0,6 % de platine sur des granulés de 1 à 2 mm de dimension, conduit à un catalyseur très hétérogène. En effet, si l'eau pénètre sans encombre jusqu'au

cœur du solide, les anions PtCl_6^{2-} se fixent dès qu'ils rencontrent un site d'adsorption disponible. Ils saturent évidemment en priorité les sites de la périphérie du grain, déterminant une très forte concentration en platine sur quelques dixièmes de millimètre de profondeur alors que l'intérieur du grain reste vierge (phénomène de chromatographie). Le catalyseur fini présente une faible surface métallique (mauvaise activité) et une forte tendance au frittage (mauvaise stabilité). Il est à noter que de tels catalyseurs peuvent être recherchés pour d'autres réactions (réactions rapides d'oxydation par exemple) où intervient une limitation diffusionnelle intra-granulaire. Pour éviter ce phénomène dans les catalyseurs de reformage, on mettra les ions PtCl_6^{2-} en compétition avec des ions Cl^- , en ajoutant à la solution d'imprégnation de l'acide chlorhydrique. Connaissant les isothermes d'adsorption de Cl^- et PtCl_6^{2-} sur l'alumine choisie (le nombre de sites d'adsorption dépend de la structure et de la texture de l'alumine), on calculera en terme d'adsorption compétitive les concentrations précises d' HCl et H_2PtCl_6 dans la solution d'imprégnation, de façon à disperser d'une manière homogène la quantité voulue de platine dans l'alumine, les sites d'adsorption étant tous saturés, soit par Cl^- soit par PtCl_6^{2-} (Fig. 6). On procède à une imprégnation avec excès de solution, les fractions de platine et de chlore non fixées (déterminées par les isothermes d'adsorption) étant récupérées par égouttage du catalyseur. Ces eaux-mères, après réajustement de leur concentration, sont utilisées pour une opération ultérieure de préparation.

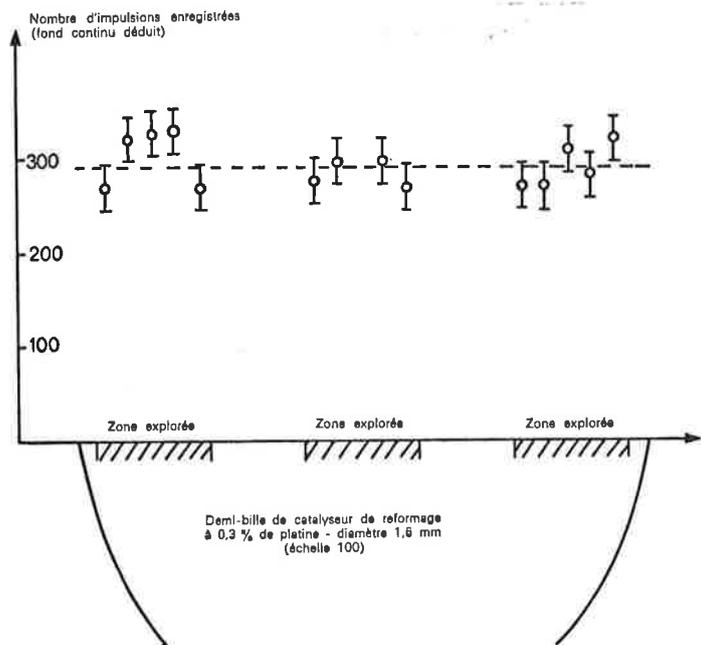


Figure 6. Illustration de l'homogénéité de la dispersion du platine. Examen de la surface d'une section diamétrale d'un grain de catalyseur de reformage à l'aide de la microsonde de Castaing.

Les ions chlorures sont éliminables du catalyseur, soit partiellement par simple calcination à l'air sec, soit par hydrolyse grâce à une calcination à l'air humide. On réglera les conditions de séchage et calcination (température et humidité de l'air), de façon à laisser une quantité de chlore définie, pour ajuster le caractère acide de l'alumine à la valeur souhaitée.

IV. Les coagglomérés

Lorsque le support présentant l'ensemble des propriétés recherchées en vue d'un emploi particulier n'est pas disponible, ou lorsque le procédé de fabrication ne se prête pas à l'utilisation d'un support existant, il est nécessaire de

préparer, soit conjointement, soit successivement, le support et le catalyseur.

Ce type de préparation fait nécessairement appel à une étape de mise en forme puis de durcissement des granulés obtenus. Cet aspect de la fabrication est souvent négligé dans les articles relatifs à la préparation des catalyseurs et nous lui consacrerons un développement spécial avant de passer à un exemple complet de préparation.

IV.1. Mise en forme

Avant l'étape de mise en forme, le précurseur du support ou du catalyseur peut se présenter sous forme d'un liquide (sol ou suspension), d'une pâte plus ou moins humide ou d'une poudre.

Mise en forme d'une poudre

Pastillage

La poudre est fortement comprimée dans une matrice pour être mise sous forme de petits cylindres ou d'anneaux. Seules, les poudres constituées de particules déformables acquièrent une cohésion acceptable par pastillage. En plus de bonnes propriétés d'écoulement (pour l'alimentation de la machine), il est nécessaire de disposer d'une poudre ne collant pas aux parois des matrices et des poinçons et présentant un certain degré de plasticité. Dans la plupart des cas, on ajoute à la poudre certains agents plastifiants (talc, graphite par exemple).

Agglomération par humidification progressive dans un granulater tournant; formation de billes.

Cette technique est souvent désignée sous le nom de granulation ou dragéification. Pour plus de détails, on se référera aux articles cités en référence (5, 6, 7, 8). La méthode consiste à mettre en mouvement une masse de particules individuelles de diverses tailles sous une pulvérisation de liquide (eau ou solution aqueuse normalement).

L'opération est effectuée dans un cylindre tournant horizontal ou dans un récipient ouvert dont l'axe de rotation est incliné aux environs de 45° . Ce récipient peut être concave (drageoir hémisphérique ou « bowl granulator ») ou cylindrique (drageoir plat ou « dish granulator »). Ce dernier appareil est très largement utilisé industriellement (par exemple drageoir de 4 mètres de diamètre produisant quelques dizaines de tonnes par jour de billes d'alumine de transition).

Deux phénomènes ont lieu pendant la granulation : la *nucléation* où les particules de poudre humidifiée se rassemblent en petits agglomérats sous l'action des forces de tension superficielle, la *croissance et le compactage* où les amorces formées dans l'étape précédente grandissent et se tassent suivant divers mécanismes : fixation de poudre humide, coalescence de deux amorces, usure des sphères les plus fragiles dont les débris sont absorbés par les sphères les plus compactes.

Grâce à la rotation de l'appareil, les granulés sont en mouvement continu et roulent les uns sur les autres. On peut obtenir ainsi des sphères presque parfaites de 0,5 à 20 mm de diamètre.

Le procédé peut fonctionner en continu par alimentation permanente de poudre et éjection des billes formées sous l'action de la force centrifuge. La granulométrie obtenue est alors fonction de l'angle d'inclinaison du drageoir et de la vitesse de rotation.

Mise en forme d'une pâte

Séchage et concassage

Le simple séchage en étuve (en discontinu sur plateaux

ou en continu sur bande transporteuse traversant un tunnel) d'un gâteau de filtration ou d'une pâte éventuellement compactée par passage entre des rouleaux, donne lieu, par suite du retrait au séchage, à la formation de morceaux informes qui sont ensuite concassés et tamisés. Ce procédé simple est de plus en plus abandonné en raison d'une part des mauvaises propriétés mécaniques (attrition) et des fortes pertes de charge occasionnées par ces produits, et d'autre part du mauvais rendement de granulation. Ce dernier point peut toutefois être amélioré en forçant la pâte à travers un tamis avant séchage.

Extrusion

Par passage à travers une filière, la pâte est transformée en cylindres de 1 à 10 mm de diamètre habituellement. Le problème est de disposer d'une pâte présentant une plasticité convenable et susceptible de donner par compression des granulés de cohésion suffisante pour être manipulés. On ajuste habituellement les propriétés rhéologiques de la pâte grâce à des ajouts volatils (acides, stéarates, méthylcellulose, polymères, etc...) ou sans influence néfaste sur l'activité catalytique (alumine ou silice colloïdales, argiles spéciales en faible proportion). La teneur en eau de la pâte ou de la poudre humide est surveillée particulièrement.

On utilise des extrudeuses à piston pour mettre en forme des pâtes très humides ou des extrudeuses à vis dont l'effet de cisaillement permet la plastification de poudres très humides.

Mise en forme d'un liquide

Atomisation d'une suspension

Cette technique, connue aussi sous le nom de « spray-drying » réalise à la fois un séchage et une mise en forme. Elle est couramment utilisée pour la fabrication de catalyseurs utilisés en lit fluide (silice-alumine pour craquage catalytique par exemple). La suspension contenant entre 20 et 100 g par litre de solide est pulvérisée dans des gaz chauds entre 100 et 600 °C. Les gouttelettes sont ainsi séchées très rapidement (entre 1 et 10 secondes) et donnent des microsphères de forme parfaite et de granulométrie contrôlée (entre 10 et 100 microns suivant les conditions de marche). Les *atomiseurs à buse* sont constitués d'un long tube vertical (environ 10 mètres). La suspension est pulvérisée sous pression à travers une buse dans le courant de gaz chaud. A l'autre extrémité du tube, des cyclones séparent la poudre des gaz. Les *atomiseurs à turbine* (9) sont des cylindres de plusieurs mètres de diamètre, au sommet desquels la suspension est pulvérisée par une turbine à grande vitesse (10 à 20 000 tours/minute) qui projette radialement les particules. Les gaz chauds entrent au sommet de l'atomiseur et entraînent les particules dans un mouvement hélicoïdal descendant. Les cyclones de séparation se trouvent à la base de l'appareil.

Gélification d'un sol

Certains oxydes ou leur précurseur peuvent être obtenus sous forme de sols métastables (silice, hydroxydes peptisés par des acides ou oxychlorures d'aluminium, de titane, de zirconium, etc...). En injectant un sol aqueux dans un liquide non miscible à l'eau, on obtient grâce aux phénomènes de tension superficielle, des sphères dont on fige la forme par gélification grâce à la modification des conditions de concentration, de pH ou de température (10).

Il suffit par exemple d'injecter par des orifices de dimensions en rapport avec les billes à obtenir, un sol de silice à la base d'une colonne de trichloréthylène à

environ 75 °C, pour obtenir des billes de gel de silice (11). On obtient des billes d'hydroxyde d'alumine en alimentant le sommet d'une colonne contenant une huile à environ 80 °C par un mélange de sol d'aluminium sous forme d'oxychlorure et d'hexaméthylène tétramine. Sous l'influence de la température, l'amine se décompose et l'ammoniac dégagé neutralise les ions chlorures (12, 13).

Dans la plupart des cas (pastillage, extrusion, nodulisation, gélification), les agglomérés obtenus ont une cohésion faible et des traitements ultérieurs sont nécessaires pour obtenir une bonne résistance mécanique.

Durcissement par frittage

Lorsqu'une grande surface spécifique n'est pas nécessaire, le catalyseur ou son support peuvent être frittés à haute température (> 1 000 °C) (fig. 7).

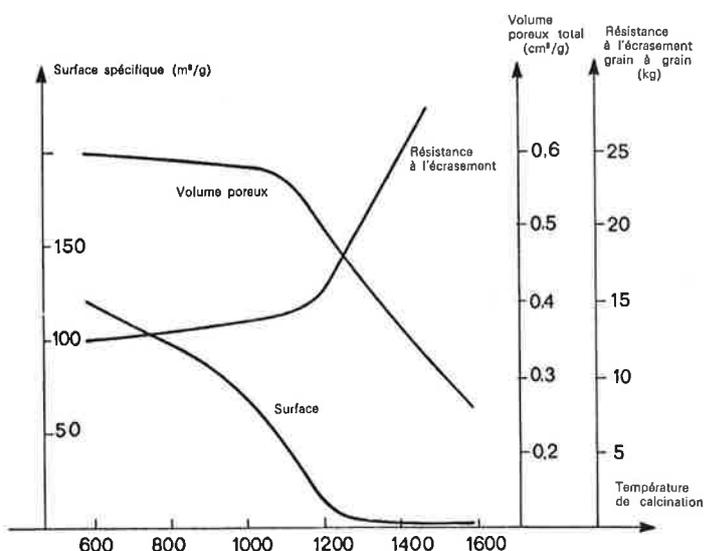


Figure 7. Influence de frittage sur les propriétés mécaniques et texturales des billes d'alumine.

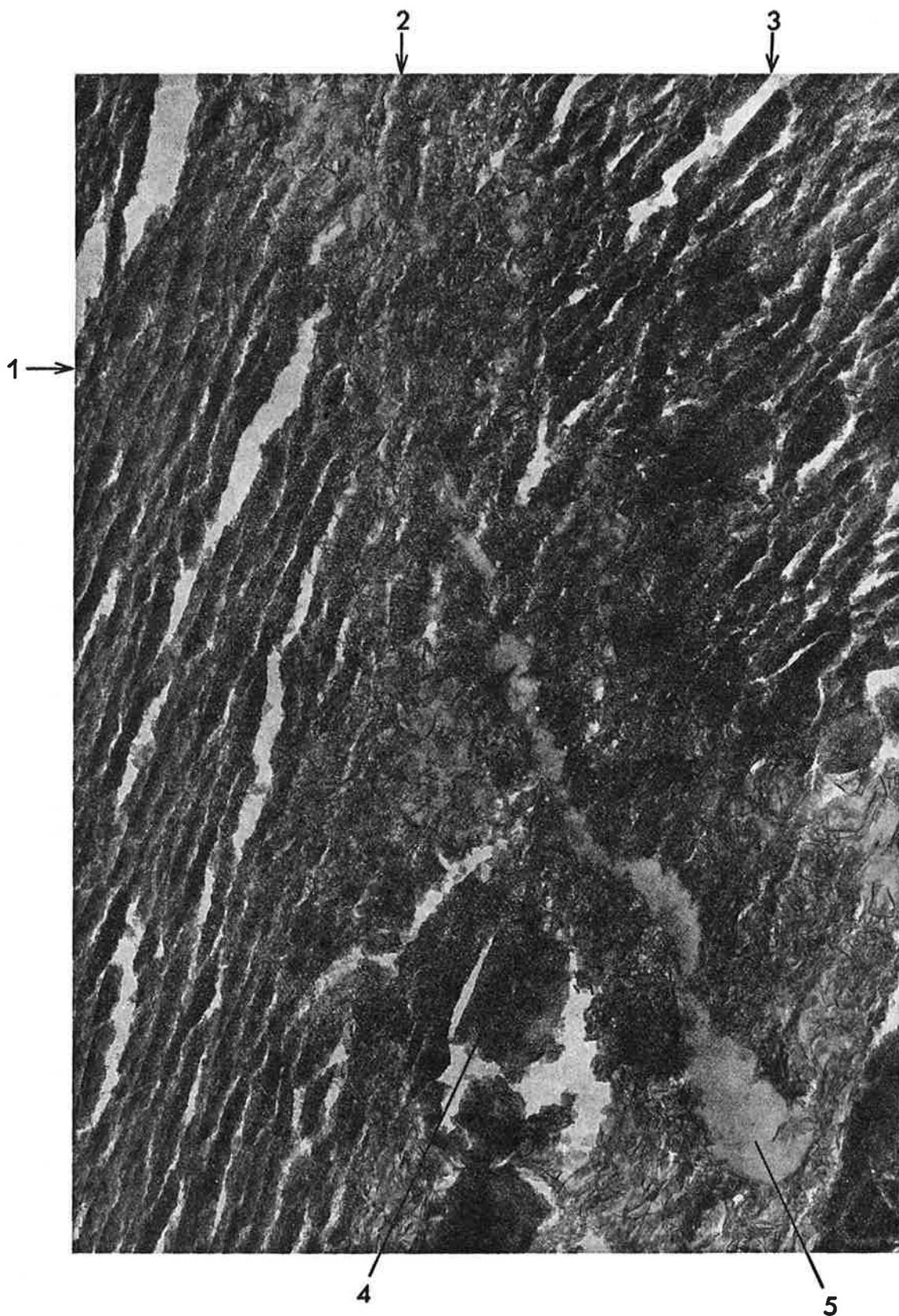
Durcissement par séchage

Si le solide présent dans un aggloméré humide a une certaine solubilité dans le milieu aqueux, la fraction dissoute en se solidifiant au séchage peut assurer la liaison entre les particules solides et conférer à l'aggloméré sec une résistance mécanique suffisante.

Durcissement par traitement hydrothermique

A condition d'empêcher l'élimination de l'eau, une élévation modérée de température peut assurer la création de liaisons chimiques par des réactions de réhydratation, de recristallisation ou de polymérisation. Par exemple, certaines alumines de transition préparées suivant des procédés particuliers (14) sont susceptibles de réhydratation intense. On assiste alors à un phénomène de prise analogue au cas des liants hydrauliques (fig. 8). Les gels de silice par contre acquièrent leur cohésion par polymérisation (réticulation). On parlera de mûrissement lorsque le traitement consiste à maintenir les produits (plusieurs heures en général) en vase clos à une température ne dépassant pas 100 °C (chauffage indirect ou injection de vapeur). On parlera d'autoclavage lorsque la température est supérieure à 100 °C.

Dans le cas où la matière à agglomérer ne peut acquérir de cohésion par les traitements précités, on est amené à créer artificiellement cette cohésion par ajouts de liants possédant des propriétés agglomérantes.



- 1 Grain de poudre
- 2 Zone de réhydratation (cristaux de boehmite)
- 3 Grain de poudre
- 4 Débris de cristal d'hydrargillite
- 5 Macropore

Figure 8. Observation en microscopie électronique ($G = 50\ 000$) d'une coupe ultra-mince d'une bille d'alumine de transition. La zone de cristaux de réhydratation assure la liaison entre deux grains de la poudre initiale.

N.B. : L'aspect plissé et les tâches blanches parallèles aux plis sont des artefacts (fronçage de la matière au cours de la coupe).

IV.2. Préparations de catalyseurs supportés coagglomérés Techniques de précipitation et de malaxage

Les catalyseurs d'hydrodésulfuration sont utilisés pour l'élimination des composés sulfurés et azotés des coupes pétrolières, dans le but soit de rendre possible leur traitement ultérieur (prétraitement des charges pour reformage où soufre et azote sont des poisons du

catalyseur), soit de lutter contre la pollution atmosphérique (carburants à faible teneur en soufre). La substance active de ces catalyseurs est habituellement constituée de sulfures de molybdène, nickel et cobalt qui catalysent la réaction générale :

$$R - S - R' + H_2 \rightleftharpoons H_2S + RR'$$
 L'importance des charges à traiter fait rechercher des catalyseurs aussi *actifs* et *stables* que possible,

fonctionnant à des V.V.H. (volume de charge, liquide dans notre cas, traitée par volume de catalyseur et par heure) très élevés.

Le fait de traiter à grande vitesse une charge condensée par passage sur un catalyseur solide en présence d'une pression d'hydrogène importante, donne une importance capitale aux *processus diffusifs*. La granulométrie du catalyseur est déterminée de façon à ce que la vitesse de réaction ne soit pas limitée par les processus de diffusion *intergranulaire*. Chaque grain de catalyseur comportera un rapport convenable de pores de petit diamètre (micropores de l'ordre de 80 Å de diamètre assurant une grande surface spécifique) et de pores de grand diamètre (macropores de l'ordre du micron), responsables de la vitesse de diffusion à l'intérieur du grain.

Ces impératifs de morphologie et de texture particulières conduisent souvent à la préparation « sur mesure » d'un catalyseur complet plutôt qu'à l'utilisation d'un support commercial. Une technique courante consiste à préparer un gel humide d'hydroxyde d'aluminium, à y introduire par malaxage les précurseurs des substances actives, à mettre en forme le mélange et enfin à sécher, calciner puis sulfurer les granulés.

Précipitation ou gélification

Il s'agit d'obtenir une phase solide (en général un hydroxyde) à partir d'un sel soluble grâce à un agent précipitant. Deux cas limites se présentent : si le solide obtenu est lyophobic, il s'agit d'une véritable précipitation qui conduit à une suspension décantant facilement (particules de solide distinctes de la solution) ;

si, à l'inverse, le solide est lyophile, l'opération est une gélification qui se traduit par la formation d'une structure monolithique translucide (le solvant est lié, emprisonné dans un réseau tridimensionnel lâche).

L'usage courant réserve strictement le terme de gélification au deuxième cas décrit ci-dessus (exemple : mélange de silicate de soude et d'acide nitrique donnent un sol de silice qui se gélifie plus ou moins rapidement suivant les conditions de préparation). Dans tous les autres cas (solides plus ou moins lyophiles ou lyophobes), on utilise le terme de précipitation.

Par contre, ce même usage courant réserve le terme de précipité aux solides parfaitement lyophobes, le terme de gel étant d'un usage beaucoup plus large. On en arrive à parler couramment de précipitation de gel, ce qui peut être considéré comme un abus de langage. En particulier, dans la plupart des cas, les descriptions de préparation de « gels » d'alumine concernent des précipitations de suspensions plus ou moins flocculées qui ne sont pas de véritables gels au sens strict du terme.

En dehors des ions précurseurs du catalyseur, les autres ions intervenant dans la précipitation sont de préférence choisis de façon à s'éliminer facilement par lavage (cations alcalins) ou par volatilisation (les agents précipitants les plus usuels sont l'acide nitrique et l'ammoniacque ; les précurseurs sont habituellement sous forme de nitrates, carbonates, acétates ou sels d'ammonium). L'opération peut se faire en continu ou en discontinu. Les facteurs d'action sur la précipitation sont principalement le pH, la température et la concentration. Les valeurs de ces paramètres *déterminent en majeure partie la structure, la texture (porosité et surface spécifique) et la résistance mécanique du catalyseur fini*. Il s'agit donc d'une étape cruciale de la préparation. Les traitements ultérieurs (vieillessement, mise en forme, mode de séchage, degré de calcination) ne pourront que révéler l'une ou l'autre des potentialités acquises dès la formation du précipité.

Cas particuliers :

Co-précipitation : on peut préparer par précipitation des gels à plusieurs constituants. On procède soit par neutralisation à l'ammoniacque d'un mélange de solution de nitrates, soit en apportant un précurseur sous forme anionique (anhydride chromique, molybdate, tungstate, vanadate d'ammonium, aluminate de sodium) et l'autre sous forme cationique (nitrate de cobalt, fer, etc...). Gels enrobés : en précipitant un deuxième gel en présence d'une suspension d'un premier gel préparé préalablement, on réalise un gel mixte enrobé. Un exemple classique consiste à préparer des catalyseurs silice-alumine pour craquage catalytique par précipitation d'un gel d'alumine en présence d'une suspension de gel de silice.

Précipitation d'un hydroxyde d'aluminium

On prépare en continu une suspension d'hydroxyde d'aluminium (entre 20 et 60 g d' Al_2O_3 par litre) en alimentant un réacteur fortement agité par une solution d'acide nitrique et une solution d'aluminate de sodium pures (15). La température dans le réacteur est maintenue constante (entre 20 et 40 °C). Le débit de l'un des réactifs est fixe alors que l'autre est asservi à une sonde de pH, de façon à maintenir ce pH à une valeur précise (choisie entre 7,5 et 11). Dans le cas qui nous intéresse d'un catalyseur d'hydrodésulfuration, ces valeurs peuvent être choisies ainsi : concentration 50 g/l ; température 35° ; pH 9. La suspension est extraite en continu du réacteur et stockée dans un bac tampon avant d'alimenter un filtre à bande. Sur ce filtre, le gel est essoré, puis lavé à l'eau pour éliminer le nitrate de sodium formé à la précipitation. On obtient ainsi un gâteau d'hydroxyde d'aluminium de pureté convenable contenant 10 à 20 % d'alumine. L'influence des conditions de précipitation est illustrée au tableau 3. On voit en particulier que la variation du pH conduit à des produits de structure (gel amorphe, pseudo-boehmite ou bayérite en ce qui concerne l'hydroxyde), de texture (surtout en ce qui concerne la macroporosité) et de résistance mécanique très différentes.

Introduction des substances actives par malaxage

Un gâteau de gel humide est une substance malléable dans laquelle il est facile d'introduire des additifs par simple malaxage. Ces ajouts peuvent être des substances actives et se présenter sous forme de sels ou d'oxydes cristallisés, de gels d'hydroxydes ou de substances aqueuses plus ou moins concentrées.

Il est important de contrôler l'intensité du malaxage (pour obtenir une bonne dispersion) et le pH final du mélange qui peut conduire à une modification de la texture du gel : excès de malaxage pouvant densifier la matière et supprimer les macropores potentiels ; peptisation du gel en milieu acide conduisant aussi à une baisse de la macroporosité ; floculation par des ajouts basiques pouvant avoir un effet inverse (16). Les données du tableau 3 illustrent ces phénomènes.

Dans le cas d'un catalyseur d'hydrodésulfuration, on ajoutera au gâteau d'alumine du molybdate d'ammonium et du nitrate de cobalt ou de nickel cristallisés. Après mise en forme du mélange par extrusion, séchage et calcination, on obtient un *catalyseur plus homogène* (dispersion de la matière active) qu'un catalyseur identique obtenu par imprégnation des sels sur le gel d'alumine extrudé et calciné. L'activité du catalyseur ne sera obtenue qu'après sulfuration *in situ* des oxydes des métaux actifs par la charge à traiter.

Le choix optimal des paramètres de précipitation du gel permet d'atteindre des surfaces spécifiques de l'ordre de 350 m²/g (forte activité intrinsèque), un volume poreux élevé (0,6 à 1,0 cm³/g) comportant une forte

Tableau 3. Influence des conditions de précipitation et de malaxage sur les propriétés de supports et de catalyseurs à base de gel d'alumine

Conditions de précipitation			Malaxage du gâteau	Structure	Propriétés du produit calciné							
pH	Température (°C)	Concentration (g Al ₂ O ₃ /litre)			Concassé et tamisé				Extrudé			
					Surface (m ² /g)	Volume poreux total (cm ³ /g)	Volume macroporeux (cm ³ /g)	Résistance à l'attrition (%)	Volume poreux total (cm ³ /g)	Résistance à l'écrasement (kg)	Résistance à l'attrition (%)	
9	22	40	non malaxé	pseudoboehmite pseudoboehmite + 30% de bayérite et hydrargillite	300	0,70	0,18	98,5 90,0				
11,5	22	40	non malaxé									
8,5	30	52	non malaxé	pseudoboehmite pseudoboehmite pseudoboehmite pseudoboehmite pseudoboehmite	340	0,8	0,34	99				
8,5	30	30	non malaxé									
8,5	30	80	non malaxé									
9	35	50	non malaxé									
9	35	50	malaxé avec ajout d'acide nitrique (pH 4,7)									
9	35	50	malaxé avec ajout d'ammoniaque (pH 6,8)					0,40	5	78		
9	35	50	malaxé avec ajout d'ammoniaque (pH 6,8)						0,63	9,4	93,7	
9	35	50	malaxé avec molybdate, d'ammonium nitrate de cobalt et carbonate d'ammonium (pH 6,45)			2,01				1,08	7	99,5

proportion de macropores, une résistance mécanique convenable (plusieurs kilogrammes pour la résistance à l'écrasement grain à grain) et une bonne pureté (moins de 0,1 % en soude, fer, etc...).

V. Conclusions

Le lecteur averti pourra regretter qu'aucun exemple de catalyseur massif n'ait été traité. Nous pensons cependant que la complexité de fabrication du catalyseur coaggloméré attire l'attention sur les principaux problèmes posés par ce type de produit. Le spécialiste notera également que les séchages spéciaux (lyophilisation, vitrification), la préparation de tamis moléculaires échangés n'ont pas été évoqués. Nous ne pouvons être exhaustifs sans allonger abusivement cet article.

Quelles sont les tendances actuelles dans ce domaine de la fabrication des catalyseurs? Nous en retiendrons essentiellement deux :

En premier lieu, un développement de l'étude scientifique. Nous ne sommes plus au temps de l'empirisme où le hasard de mélanges astucieux et de « tours de main » artisanaux étaient la règle. Le catalyseur moderne est bien défini par des mesures physico-chimiques de plus en plus élaborées. Les conditions de sa reproductibilité sont dans la connaissance approfondie de la chimie des solutions et de la chimie du solide et des milieux hétérogènes. Adsorption compétitive, mesures rhéologiques, détermination de potentiel électrocinétique, vitesses de cristallisation, gélification, permettent entre autres d'appréhender dans le détail les phénomènes élémentaires qui régissent la fabrication du solide. En second lieu, et partiellement par voie de conséquence, on assiste au développement de chaînes de fabrication continues de capacité élevée. Des contrôles

précis effectués après chaque opération unitaire assurent la reproductibilité sans cesse accrue des catalyseurs actuellement commercialisés.

Bibliographie

- (1) Anonyme, *Chemical Engineering*, 1972, 79, 29, 20 B.
- (2) D. P. Burke, *Chemical Week*, 1972, 111, 18, 23.
- (3) D. P. Burke, *Chemical Week*, 1972, 111, 19, 35.
- (4) M. T. Chenebaux, J. Cosyns et J. Miquel (Institut Français du Pétrole), Communication au 2^e Colloque franco-polonais sur la catalyse, Poitiers, septembre 1969.
- (5) M. Michel et M. Graulier (Rhône-Progil), Communication au Séminaire du Groupe d'études sur la catalyse, Aussois, Juin 1972.
- (6) D. M. Newitt et J. M. Conway-Jones, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 1958, 36, 422.
- (7) C. E. Capes et P. V. Dauckwerts, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 1965, 43, T 116.
- (8) P. C. Kapur et D. W. Fuerstenau, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 1966, 5, 5.
- (9) M. Butensky et D. Hyman, *Ind. Eng. Fundam*, 1971, 10, 2, 212.
- (10) J. C. Dino (Niro Atomizer), *Informations Chimie*, 1972, 109, 43 (numéro spécial juin).
- (11) I.A.E.A. panel on sol gel process for ceramic nuclear fuels, May 1968, Proceedings (Publication : I.A.E.A. Vienne 1968).
- (12) Brevets américains n° 2385217 et 2499680 (Socony vacuum oil).
- (13) Y. R. Katsobashvihi et N. S. Kurkova, *J. of Applied Chem. of U.S.S.R.*, 1966, 39, 11, 2277.
- (14) Brevet français n° 2109250 (United Oil Products).
- (15) Brevets français n° 1077163 et 1108011 (Péchiney).
- (16) Brevet français n° 1250000 (Péchiney).
- (17) Brevet français n° 1357820 (Rhône-Progil).
- (18) R. Maurel et M. Graulier, *L'Actualité Chimique S.C.F.*, 1973, 1, 8.

Structures et synthèses de phéromones d'insectes

par **Annick Rouessac, Francis Rouessac**
(*Équipe de recherche associée au C.N.R.S. ;
Laboratoire de synthèse totale de produits naturels,
Centre Universitaire, 72017 Le Mans*)

et **Jean-Pierre Morizur**
(*Laboratoire de chimie organique structurale,
Université de Paris VI, 8, rue Cuvier, 75005 Paris*)

Une revue est faite des principales phéromones secrétées par les insectes. Ces substances sont classées en grandes familles : phéromones sexuelles, d'agrégation ou de rassemblement, de marquage de piste, d'alarme et enfin d'amorçage. Les structures de ces molécules ainsi que les synthèses récentes les plus caractéristiques sont brièvement exposées.

Au sein du règne animal, la communication entre individus se fait par l'intermédiaire des sens. Dans le monde des insectes, l'olfaction, à la lumière des travaux de plus en plus nombreux, apparaît maintenant comme une forme essentielle de transmission des informations, voire la plus efficace à distance, relayant la perception peu sensible des sons, le toucher incomplet et la vue dont l'acuité est déjà très diminuée au-delà de quelques mètres.

Depuis les travaux de Regnier (1, 2) les composés organiques qui provoquent des réactions sur les individus d'une même espèce ou d'espèces différentes sont globalement appelés substances sémiachimiques*. Lorsque ces substances modifient le comportement des individus d'une autre espèce, on parle d'allomones (favorables à l'espèce qui émet) ou de kairomones (favorables à l'espèce qui reçoit) (3). Par contre, lorsque ces substances ont une action intraspécifique seule on parle de phéromones**.

Étant donné le domaine très vaste que recouvre ce sujet, nous nous limiterons dans cet article à définir d'abord, puis à classer ensuite, à l'aide d'exemples choisis parmi les mieux connus, les substances messagères qui

* Les substances attractives d'origine végétale ou de synthèse, les phagostimulants, les insectifuges ne font pas partie des composés sémiachimiques.

** Du grec *pherein* : porter et *horman* : exciter, stimuler.

permettent, grâce à un code de stimuli chimiques, la communication entre individus d'une même espèce, et qui constituent par conséquent les phéromones.

D'une façon plus précise, on appelle phéromone toute substance produite dans une glande exocrine destinée à provoquer chez un individu de la même espèce une réaction qui modifiera son comportement ou sa physiologie. Ces composés constituent un véritable langage chimique de communication et de signalisation.

Dénommées successivement sociohormones [1932 (4)], ectohormones (5), exohormones [1938 (6) *], parahormones [1952 (7)] le terme de phéromone a été introduit en 1959 par Karlson et Butenandt (8, 9). Les messages transmis par ces substances intraspécifiques sont perçus soit par voie buccale (ingestion), soit par contact, soit encore par l'intermédiaire d'organes adaptés, les antennes qui jouent le rôle de récepteurs olfactifs très sensibles. La majorité des phéromones agissent selon ce dernier mode. A la différence de ce qui se passe pour les animaux supérieurs où l'information peut être reçue mais non utilisée, chez l'insecte la perception de la phéromone déclenche de façon inexorable la modification prévue. Ainsi, à la fois par leur mode de formation et par leurs propriétés, les phéromones s'apparentent aux hormones, mais si ces dernières peuvent être actives et chimiquement identiques chez des espèces différentes, il n'en est pas de même pour les phéromones qui semblent être principalement intraspécifiques.

Les phéromones affectent le système nerveux de deux manières différentes, aussi distingue-t-on (10) : les phéromones de déclenchement (Releaser pheromones) qui provoquent une réponse immédiate, après réception, en changeant le comportement des autres membres de l'espèce ;

les phéromones d'amorçage (Primer pheromones) qui provoquent à plus ou moins long terme un changement dans le système endocrinien de l'individu récepteur (système reproducteur plus particulièrement). Quelques substances de ce type moins connu, se rencontrent chez les insectes sociaux (abeilles, fourmis, termites, etc...). Les phéromones de déclenchement se subdivisent en plusieurs catégories : phéromones sexuelles, de rassemblement ou d'agrégation, de marquage de piste et d'alarme qui sont examinées ici successivement.

Phéromones sexuelles

Elles sont de loin les mieux connues par l'abondance des travaux qui s'y rapportent. Émises selon les espèces par les femelles ou par les mâles, elles ont pour rôle de favoriser la rencontre propice à la copulation intraspécifique. Elles préviennent l'hybridation dans la nature (11). Ces composés sont d'importance économique considérable. Leur utilisation (insecticides de la « troisième génération » **) constitue une des nouvelles méthodes de lutte.

La connaissance de la nature chimique de ces substances de communication est importante. Elle permet d'attirer les mâles ou les femelles d'une espèce donnée et de les détruire ensuite par des moyens conventionnels sans porter atteinte aux autres espèces et en réduisant l'usage abusif des insecticides (13, 14).

Les principales phéromones sexuelles connues sont présentées ici par famille d'insectes et classées pour les lépidoptères par nature chimique.

* Indexées sous ce nom dans les tables des Chemical Abstracts et sous le nom de phéromone dans les « keywords ».

** Les deux premières générations correspondent respectivement à l'arséniate de plomb et au D.T.T. (12).

Lépidoptères

Hydrocarbures

Ce sont les composés les plus simples pouvant jouer le rôle d'attracteur sexuel. Le méthyl-1 heptadécane a été caractérisé (15) comme le constituant principal chez neuf espèces de la famille des *artiidae*.

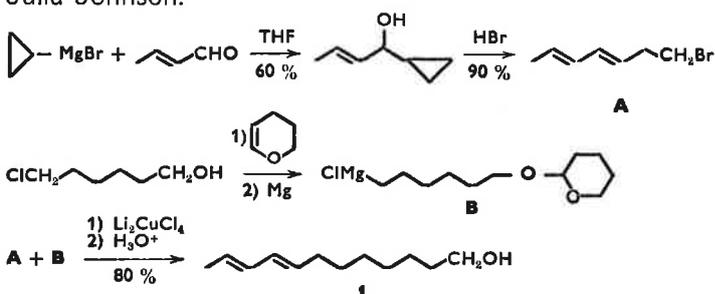
Alcools

Un des exemples les plus célèbres est celui de l'extraction puis de l'identification d'une phéromone sexuelle chez la femelle du Bombyx du mûrier (*Bombyx mori*) ; Butenandt et coll. (16, 17) obtinrent 12 mg de « bombykol » à partir d'un demi-million d'insectes.

Il leur fallut 20 années d'efforts et de recherches pour établir la structure de ce composé : l'hexadécadiène *trans*-10 *cis*-12 ol-1. La présence des deux insaturations fut prouvée par hydrogénation (alcool cétylique) et leur position, par oxydation permanganique (formation d'acide butyrique, d'acide oxalique et d'acide hydroxy-10 décanoïque). La stéréochimie fut établie en comparant l'activité biologique du bombykol naturel avec celle des divers isomères possibles obtenus par synthèse. Comme toutes les phéromones sexuelles il s'agit d'un composé très actif. Les seuils d'activité déterminés au laboratoire sont donnés quand une réponse positive est observée chez 50 % des insectes mis en présence de leur phéromone sexuelle. Ainsi, le bombykol de synthèse provoque une réponse positive à la dose de 192 molécules vraies par cm³ d'air [un insecte femelle produit approximativement 10¹⁴ molécules (18)], ce qui

fait supposer à certains auteurs que les organes récepteurs des insectes sont affectés par quelques molécules seulement (19).

Assez ressemblant au bombykol, le dodécadiène *trans*-8 *trans*-10 ol-1 **1** est le « sex-attractant » de la tordeuse des pommes (*Laspeyresia pomonella*) (20), lépidoptère très répandu dans les vergers de pommiers aux États-Unis (codling moth). Une synthèse courte et efficace a été récemment décrite par Descoins et Henrick (21) à partir de composés simples dont une étape consiste en un réarrangement homoallylique de Julia-Johnson.



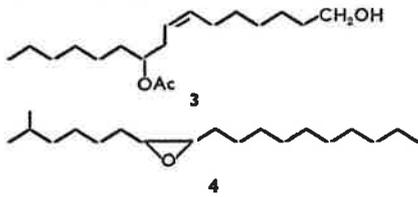
Cet alcool diénique **1** n'est pas l'unique composé de la sécrétion phéromonale. En effet, sept constituants ont été mis en évidence (22a). La structure d'un autre diénol **2a** a été élucidée (22b) mais sa stéréochimie et son activité ont été très récemment controversées (23a, b). La formule **2b** est proposée pour ce nouveau composé naturel.



Époxydes

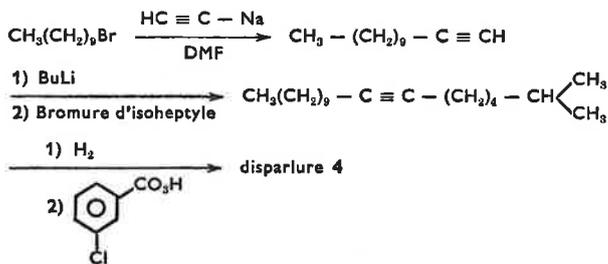
Peu de temps après l'identification du bombykol, Jacobson et coll. (24) en 1961 isolent de la femelle du porthetria disparate (*Porthetria dispar*) un composé qu'ils

nomment le gyptol et pour lequel ils proposent la structure 3.



Reprenant ces travaux quelques années plus tard, Beroza et coll. (25, 26) déterminent en 1970, à partir de 78 000 individus, la véritable structure de cette phéromone constituée par le *cis*-époxy-7,8 méthyl-2 octadécane 4 nommé disparlure.

Ce travail mérite quelques commentaires : en effet, ces derniers auteurs n'ont pas isolé en quantité suffisante cette phéromone pour pouvoir en faire une étude structurale complète. Sur la base de quelques résultats analytiques, ils ont supposé que le composé pourrait être un époxyde, hypothèse qui les a conduits à rechercher un hydrocarbure insaturé précurseur. C'est à partir de 10-15 µg d'oléfine que la structure a pu être démontrée. La synthèse la plus récente de ce composé 4 est schématisée ci-dessous (27) :



Cet exemple pour lequel la première structure proposée était fautive, illustre l'extrême difficulté des travaux menés sur de très petites quantités de substance et les progrès accomplis dans les techniques analytiques durant la dernière décennie. A côté des analyses spectrales, ont récemment été décrites (28) quelques réactions simples d'hydrogénation et d'ozonolyse réalisables sur le microgramme et suivies par chromatographie en phase vapeur (couplée ou non à un spectromètre de masse) qui apportent des informations essentielles.

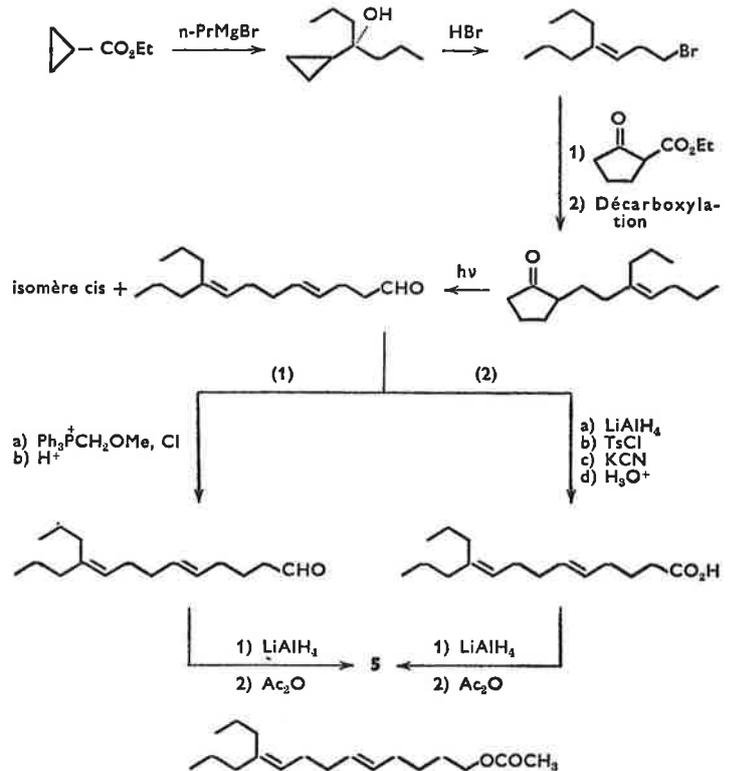
Esters

Le groupement acétate est la fonction la plus largement rencontrée parmi les attracteurs sexuels. Les principales phéromones de cette classe sont présentées dans le tableau I.

L'analyse de ce tableau montre à la fois que certains composés sont communs à plusieurs insectes et que plusieurs phéromones sexuelles sont parfois décelées chez une même espèce. Ces constatations impliquent que les composés isolés peuvent, dans bien des cas, ne représenter que le ou les constituants principaux des attracteurs sexuels propres à une espèce. Ceci a été aisément prouvé en mettant, en présence d'un mâle, des femelles de son espèce et d'espèce différente sécrétant une même phéromone [par exemple, *Plodia interpunctella* (Indian meal moth) et *Cadra cautella* (Almond moth)]. Il a rigoureusement été observé (46) que le mâle était attiré par les seules femelles de son espèce, celles-ci émettant un ensemble de phéromones jouant chacune un rôle différent (attracteur à distance, aphrodisiaque...) et rendant ainsi l'hybridation impossible.

A côté des phéromones de la tordeuse des pommes (*Laspeyresia pomonella*) déjà mentionnées, deux autres exemples de phéromones multiples seront reportés.

Parmi les acétates décrits dans le tableau I, le propylure 5, nom donné à la phéromone sexuelle produite par la femelle du ver rose de la fleur de cotonnier (*Pectinophora gossypiella*) a fait l'objet de nombreuses synthèses (45, 47 à 51) car les larves de ce papillon provoquent des dégâts énormes dans les cultures cotonnières (52). Une nouvelle voie d'approche (53) faisant intervenir une étape photochimique a été proposée et est schématisée ci-dessous :



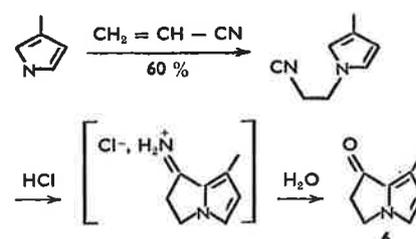
Dans la généralité des cas; la synthèse des acétates ou alcools possédant une double liaison disubstituée est accomplie via un intermédiaire acétylénique dont la réduction dans l'ammoniac par le sodium conduit aux dérivés *trans*-éthyléniques, tandis que l'hydrogénation avec le catalyseur de Lindlar donne le dérivé *cis*.

Récemment Schwarz et Waters (54) ont amélioré ce schéma général qui permet d'obtenir de nombreuses phéromones sexuelles de lépidoptères.

Sécrétions phéromonales multiples chez les *danaidae*

Quatre papillons de cette famille ont été étudiés par l'équipe de J. Meinwald. Les mâles présentent la caractéristique de posséder à l'arrière de leur abdomen deux organes glandulaires ressemblant à de petites brosses. Les substances extraites de ces organes sont rassemblées dans le tableau II.

La cétone hétérocyclique 6, commune à trois sécrétions phéromonales (tableau II) a été surtout étudiée à partir du *Danaus gilippus* (60, 61). Elle a été synthétisée (55) par cyanoéthylolation du méthyl-3 pyrrole puis cyclisation acido-catalysée suivie de l'hydrolyse du chlorhydrate de l'imine correspondante.



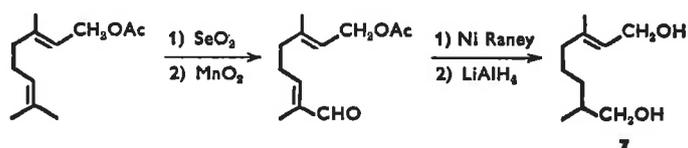
Le *Danaus chrysippus* (59) produit en outre

Tableau I

Composés	Structures	Insectes * et références
Acétate de <i>cis</i> -dodécène-7 yle		(<i>Trichoplusia ni</i>) (29) Cabbage looper moth
Acétate de <i>trans</i> -dodécène-7 yle		(<i>Argyroplote ni</i>) (30) False codling moth
Acétate de <i>cis</i> -dodécène-8 yle		(<i>Grapholitha molesta</i>) (31a) (<i>Cydia molesta</i>) (31b) Oriental Fruit moth
Acétate de <i>cis</i> -dodécène-9 yle		(<i>Paralobescia viteana</i>) (32) Grape berry moth
Acétate de <i>trans</i> -tétradécène-9 yle		(<i>Bryotopha similis</i>) (33) Galechiid moth
Acétate de <i>cis</i> -tétradécène-9 yle		(<i>Bryotopha similis</i>) (33) Galechiid moth
Acétate de <i>cis</i> -tétradécène-9 yle		(<i>Spodoptera frugiperda</i>) (34) Fall armyworm moth
Acétate de <i>cis</i> -tétradécène-9 yle		(<i>Prodenia eridania</i>) (35) Southern armyworm moth
Acétate de <i>cis</i> -tétradécène-9 yle		(<i>Adoxophyes orana</i>) (36) Summer fruit tortrix moth
Acétate de <i>cis</i> -tétradécène-9 yle		(<i>Adoxophyes fasciata</i>) (37) Smaller tea tortrix moth
Acétate de <i>cis</i> -tétradécène-11 yle		(<i>Adoxophyes fasciata</i>) (37) Smaller tea tortrix moth
Acétate de <i>cis</i> -tétradécène-11 yle		(<i>Adoxophyes orana</i>) (36) Summer fruit tortrix moth
Acétate de <i>cis</i> -tétradécène-11 yle		(<i>Argyrotaenia velutinana</i>) (38) Red banded leaf roller moth
Acétate de <i>trans</i> -tétradécène-11 yle		(<i>Zurapha Liniana</i>) (39) Larch bud moth
Acétate de tétradécadiène <i>cis</i> -9 <i>trans</i> -12 yle		(<i>Plodia interpunctella</i>) (40, 41) Indian meal moth
Acétate de tétradécadiène <i>cis</i> -9 <i>trans</i> -12 yle		(<i>Cadra cautella</i>) (40, 41) Almond moth
Acétate de tétradécadiène <i>cis</i> -9 <i>trans</i> -12 yle		(<i>Anagasta kühniella</i>) (42) Mediterranean flour moth
Acétate de tétradécadiène <i>cis</i> -9 <i>trans</i> -12 yle		(<i>Ephestia elutella</i>) (43) Tobacco moth
Acétate de tétradécadiène <i>cis</i> -9 <i>trans</i> -12 yle		(<i>Prodenia eridania</i>) (35) Southern armyworm moth
<i>Cis</i> -méthyl-3 décène-5 oate de <i>n</i> -butyle		(<i>Nudaurelia cytherea cytherea</i>) (44) Pine emperor moth
« Propylure »		(<i>Pectinophora gossypiella</i>) (45) Pink bollworm moth

* A côté du nom latin de l'insecte, figure son nom anglo-saxon qui, dans la plupart des cas n'a pas d'équivalent français, par suite de l'absence de l'insecte dans la faune de France. La plupart des travaux rapportés ont été effectués aux États-Unis.

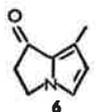
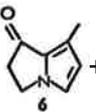
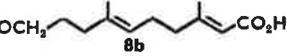
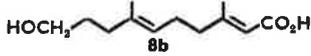
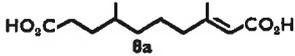
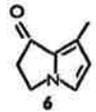
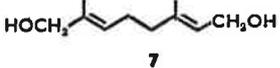
l'hydroxy-10 dihydrogéraniol **7** d'accès rapide à partir de l'acétate de géranyle (Rdt = 16 %).



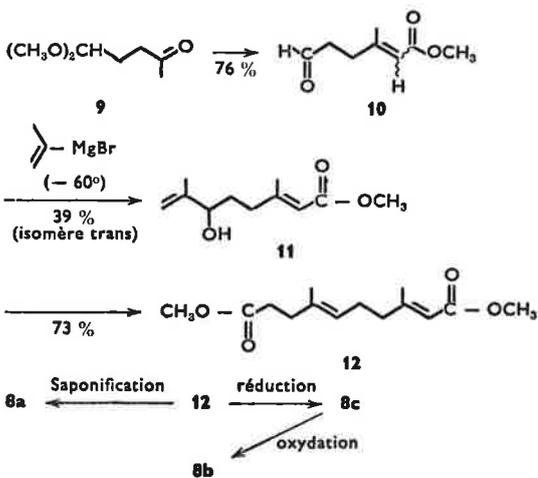
La structure **7** est à rapprocher de l'hydroxy-10 géraniol, intermédiaire admis dans la biosynthèse de la loganine et de certains alcaloïdes stéroïdiques (62, 63).

Afin de compléter ces quelques exemples cités, il est intéressant de rapporter la synthèse du diester **12** précurseur commun à trois phéromones du genre *Danaus* (64) **8a** à **8c** (tableau II).

Tableau II.

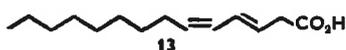
Papillons	Composés et références
<i>Lycodes ceres ceres</i>	 (55) + CH ₃ - (CH ₂) ₁₅ - OCOCH ₃ + CH ₃ - (CH ₂) ₅ - C = C - (CH ₂) ₉ - OCOCH ₃
<i>Danaus gilippus</i>	 + HOCH ₂ - (CH ₂) ₄ - C = C - (CH ₂) ₄ - CH = CH - CH ₂ OH (56) 
<i>Danaus plexippus</i>	 (57)  (58)
<i>Danaus chrysippus</i>	 + HOCH ₂ - (CH ₂) ₄ - C = C - (CH ₂) ₄ - CH = CH - CH ₂ OH (59) 

Le produit de condensation de la diméthoxy-5,5 pentanone-2 **9** avec le diéthylphosphonoacétate de méthyle, conduit après hydrolyse acide à l'aldéhyde **10** qui, par réaction du magnésien du bromo-2 propène donne l'alcool **11**. Le réarrangement de Claisen des orthoesters appliqué à **11** en présence d'acétate de méthyle et d'une faible quantité de dinitro-2,4 phénol conduit au diester **12**, précurseur commun des trois phéromones ci-dessus.

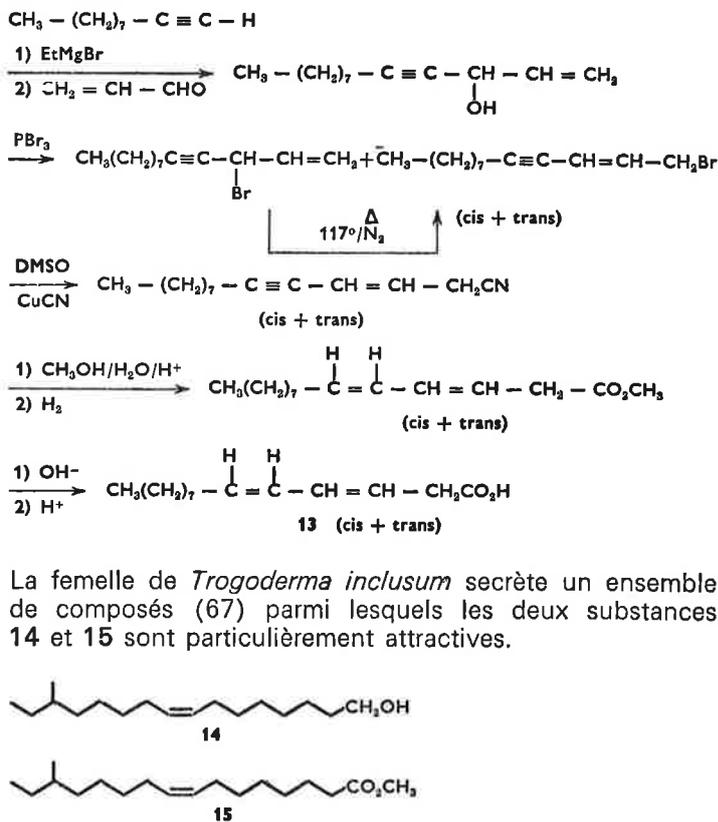


Coléoptères

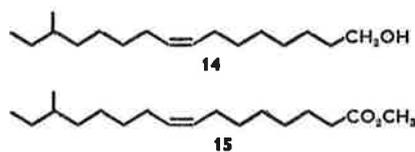
Les phéromones sexuelles des coléoptères sont moins bien connues, les exemples en étant peu nombreux. L'attracteur sexuel produit par la femelle de l'*Attagenus megatoma* (Black carpet beetle), dont les larves causent des dommages dans les habitations en s'attaquant aux tapis, vêtements; etc... comporte l'acide **13** (65) pour lequel le nom d'acide mégatomoïque a été proposé.



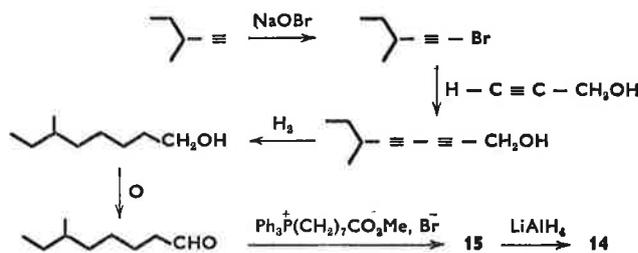
La synthèse non stéréospécifique de **13** est schématisée ci-après (66) :



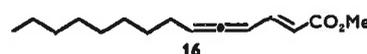
La femelle de *Trogoderma inclusum* secrète un ensemble de composés (67) parmi lesquels les deux substances **14** et **15** sont particulièrement attractives.



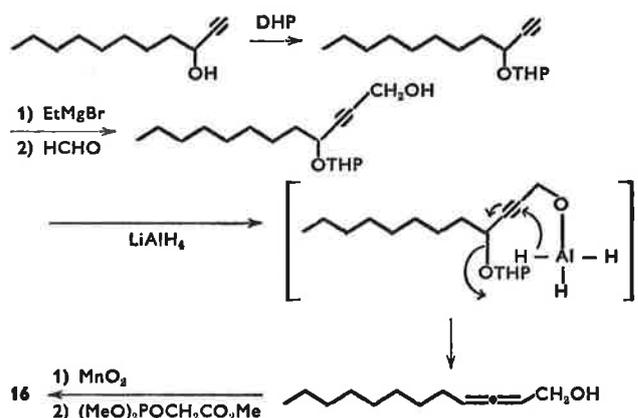
La synthèse schématisée ici passe par l'intermédiaire du méthyl-6 octanal (68).



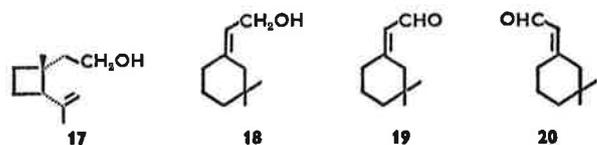
Le premier attracteur sexuel allénique **16** a récemment été isolé (69) du mâle *Acanthoscelides obtectus* (Dried bean beetle).



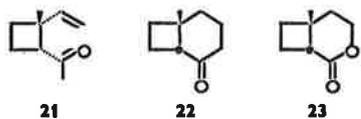
La synthèse proposée (70) du racémique de cet ester allénique constitue une application élégante d'une nouvelle méthode de préparation de dérivés alléniques (71).



L'anthonome mâle du cotonnier (*Anthonomus grandis* B.) secrète un ensemble de quatre terpènes (**17** à **20**) (72) dont le (+) *cis*-isopropényl-2 méthyl-1 cyclobutane éthanol-1 **17** (Grandisol). Quatre synthèses de **17** ont été réalisées à ce jour.



Il est intéressant de noter que trois d'entre elles font appel à une réaction photochimique pour construire un précurseur cyclobutanique *cis*-disubstitué : Tumlinson et coll. (72, 73) font réagir la méthylvinylcétone sur l'isoprène et réussissent à isoler le composé **21** avec un rendement très faible (1,2 %).

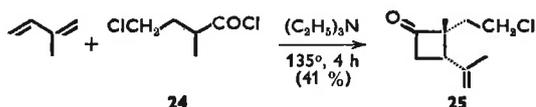


Zurflüh et coll. (74) forment **22** par action de l'éthylène sur la méthyl-3 cyclohexène-2 one-1 (Rdt = 55 %).

Enfin Hedin et coll. (75) condensent l'éthylène sur la dihydro-5,6 méthyl-4 2H-pyranone-2, ce qui donne **23** avec un rendement de 56 %.

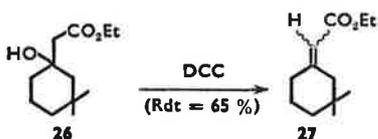
Avec ces deux dernières méthodes, on atteint **17** avec un rendement global voisin de 10 %.

Rouessac et Grandguillot (76) ont obtenu **17** par réaction de l'isoprène sur le chlorure d'acide **24** en autoclave.



L'hydrogénolyse (NaBH_4) de la tosylhydrazone de **25** suivie de la substitution du chlore par un oxhydrile conduit au composé **17** cherché.

Les composés **18**, **19** et **20** sont facilement accessibles par une réaction de Reformatsky classique sur la diméthyl-3,3 cyclohexanone (72, 73). Cependant, la déshydratation subséquente de l'hydroxyester formé **26** ($\text{PBr}_3/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ou $\text{SOCl}_2/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) conduit à un mélange d'isomères dont 25 % seulement d'esters conjugués (77). Alexandre et Rouessac (78) ont montré que le rendement en esters conjugués **27** pouvait être amélioré par l'emploi de dicyclohexylcarbodiimide comme agent déshydratant de **26**.



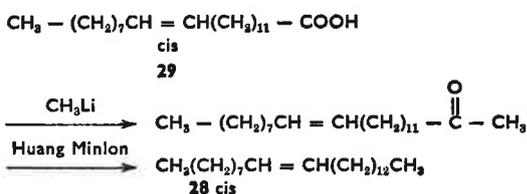
Diptères

La présence de phéromones sexuelles chez les diptères (*muscidae*) a été mise en évidence assez récemment. Des travaux sont reportés sur quelques-unes de ces espèces sans indication de la structure des composés isolés [*Hippelates collusor* (T) (79); *Dacus tryoni* (F) (80); *Culex tarsalis* (81); *Musca autumnalis* (82)].

Pour la mouche commune (*Musca domestica* L.) quelques années après les premiers travaux de Rogoff (83), deux équipes américaines (84, 85) isolent du cuticule des mouches femelles adultes, un hydrocarbure éthylénique le *cis*-tricosène **28**.

Assez peu active, cette substance peut être synthétisée soit par une réaction de Wittig entre le bromo-1 tétradécane et le nonanal : l'isomère *cis* représente

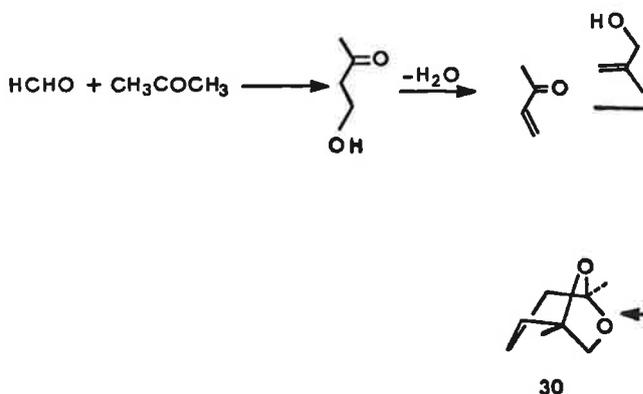
85 % du produit de réaction (84), soit à partir de l'acide érucique naturel **29** selon la séquence ci-après (86) :



Phéromones de rassemblement ou d'agrégation

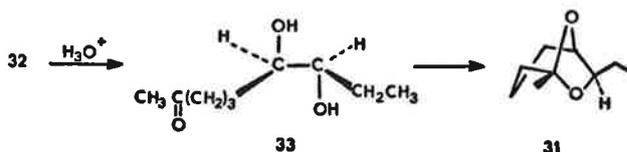
Dans de nombreux cas, les insectes et plus particulièrement les insectes sociaux ont la faculté de se rassembler pour nidifier, hiverner, se protéger mutuellement et maintenir la cohésion permanente du groupe.

Le mécanisme de ces rassemblements est particulièrement compliqué chez les coléoptères de la famille des *scolytidae* (87) qui sont attirés par certaines essences et les attaquent en masse. Les composés terpéniques volatils produits par les arbres sont susceptibles d'attirer ces insectes, mais ils ne suffisent pas à expliquer le phénomène d'agrégation de population. Divers auteurs (87, 88, 89) ont suggéré l'idée d'insectes pionniers qui secréteraient des composés attracteurs secondaires : Ainsi le *Dentroctonus frontalis* femelle (Southern pine beetle) (88, 89), le *Dentroctonus brevicomis* mâle et femelle (Western pine beetle) (87), et le *Dentroctonus pseudotsugae* femelle (Douglas-fir beetle) (90) secrètent en infiniment petites quantités une phéromone d'agrégation extrêmement active appelée frontaline, dont la première synthèse de Kinzer et coll. (89) a été simplifiée très récemment (91) par chauffage en autoclave à 250-275 °C pendant une heure, un mélange de formol, d'acétone et d'alcool méthallylique conduit avec un rendement de 40 % à la frontaline ou diméthyl-1,5 dioxo-6,8 bicyclo[3.2.1]octane **30**.



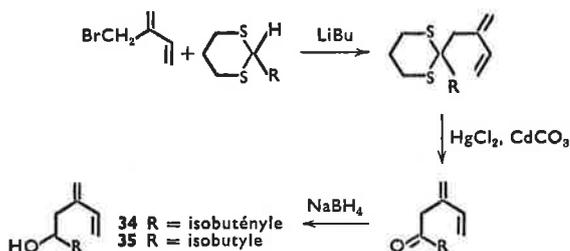
Lors de la réalisation de leurres, Knopf et Pitman (90) constatent que l'effet attractif de la frontaline se trouve accru quand ils ajoutent de l' α -pinène et du camphène.

Un composé de structure analogue à celle de la frontaline, la brévicomine **31** a été isolé chez la femelle *D. brevicomis* (92) et chez le mâle *Dentroctonus ponderosae* (Mountain pine beetle) (87). La synthèse publiée (93) consiste à préparer la *cis*-époxy-6,7 nonanone-2 **32** dont l'hydrolyse acide conduit, par l'intermédiaire du glycol *thréo* **33** à la brévicomine.



Récemment Vité et Renwick (94, 95) ont montré que dans la même famille des *scolytidae*, l'*Ips calligraphus* (94) secrète un mélange de méthyl-2 méthylène-6 octadiène-2,7 ol-4 **34** (Ipsdiénol) et de *cis* (+) verbénol alors que l'*Ips grandicollis* secrète le méthyl-2 méthylène-6 octène-7 ol-4 **35** (Ipsénol) (95). Or, ces trois substances agrégatives se trouvent être les trois constituants de la phéromone attractive de l'*Ips confusus* mâle, découverts (96) et obtenus (97) par Silverstein.

L'« ipsénol » et l'« ipsdiénol » ont été synthétisés en utilisant la méthode de Corey (98) selon le schéma suivant :



Le *cis* (+) verbénol est obtenu très simplement par réduction de la (—) verbénone.

Dans le cas de l'abeille domestique (*Apis mellifera*) Barbier et Pain (99) ont montré que la cohésion du groupe est assurée par deux substances présentes chez la reine, l'acide céto-9 décène-2 oïque et l'acide hydroxy-9 décène-2 oïque. Le premier composé attire les ouvrières essaimantes tandis que le second les maintient groupées et tranquillisées (100).

Il a été montré, dans de nombreux cas, que la présence de composés annexes [par exemple le citronellal pour le genre *Ips* (94)] augmente l'efficacité des phéromones d'agrégation et qu'une même phéromone pouvait être commune à plusieurs espèces, ce qui de prime abord, pourrait être en faveur de l'hybridation, phénomène que l'on n'observe pas. En fait, il faut noter que si l'on reconnaît une ou deux structures dans une sécrétion phéromonale particulière, celle-ci est d'une composition probablement plus complexe. C'est à ce mélange que l'insecte répondra, sans oublier qu'il ne s'agit en définitive que de l'information apportée par l'olfaction qui sera complétée à faible distance par la vision, le son, etc...

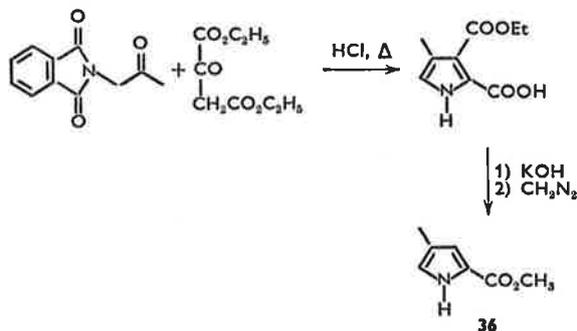
Phéromones de marquage de piste

Il semble d'après les exemples connus, que ces phéromones soient moins spécifiques que les catégories précédentes. Ceci a été confirmé dans le cas d'*Atta texana* et des termites étudiés (101, 102).

Chez les insectes qui volent, telles les abeilles domestiques (*Apis mellifera*) les sécrétions odorantes sont déposées sur des supports repères. Divers auteurs en ont déterminé les constituants : géraniol, citral, acides géranique et nérolique (99 b). Quelquefois, les substances volatiles subsistent sous forme d'une piste aérienne derrière l'insecte qui les émet. D'autres individus de la même espèce peuvent alors par leurs vols en zig-zag couper la piste, la repérer et ainsi la remonter (103).

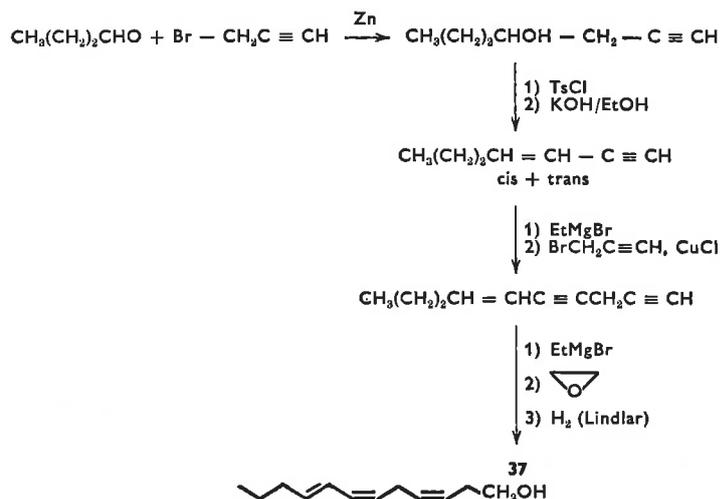
La fourmi coupe-feuilles (*Atta texana*, Buckley) utilise comme substance phéromonale un mélange de deux composés (104) dont l'un, assez volatil, est le carbométhoxy-2 méthyl-4 pyrrole **36** (105) obtenu, par

ailleurs, de la manière suivante (106, 107) :



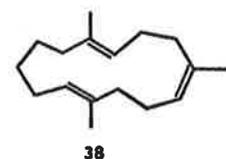
La structure du second composé, non volatil, n'a pas encore été établie.

Plusieurs espèces de termites parmi lesquelles le *Reticulitermes virginicus* (108) et le termite de Saintonge (*R. licifugus*) (109) utilisent le dodécatriène *cis*-3 *cis*-6 *trans*-8 ol-1 **37** dont on ne sait encore si l'insecte le synthétise réellement ou s'il le trouve dans le bois en voie de décomposition où cet alcool est présent. **37** a été obtenu par une voie non entièrement stéréospécifique (108, 110).



37 (isomère *trans*-8) est séparable de son isomère *cis*-8 par chromatographie en phase vapeur.

Enfin, on a trouvé un diterpène nommé par Moore (111) le néocembrène A, **38**, qui est une phéromone de marquage de piste présente chez plusieurs genres de termites (*Nasutitermes exitiosus* ou *N. walkeri* ou *N. gracolus* Hill). La structure de **38** a été établie tout dernièrement (112) en particulier à l'aide de microozonolyses.

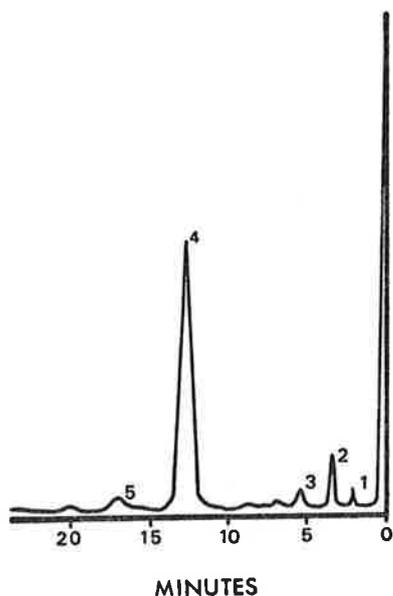


Phéromones d'alarme

Les phéromones d'alarme se trouvent chez les insectes sociaux. Elles provoquent une réaction immédiate et de courte durée, par suite de la nature volatile des composés de cette catégorie. Très souvent, sont associées aux phéromones d'alarme, diverses substances de défense qui excitent l'insecte et lui donnent un comportement grégaire (113). Le seuil

d'activité de ces molécules nécessite une concentration bien supérieure à celle des phéromones sexuelles (114) et on sait depuis les travaux de Maschwitz (1964) (115) sur les hyménoptères qu'elles ne sont pas intraspécifiques. Elles peuvent être communes en effet à une sous-famille, ce qui dans le cas des *formicidae* a permis une meilleure connaissance de l'évolution et du classement de certaines espèces (116).

Les phéromones d'alarme les mieux connues sont celles que l'on rencontre chez les fourmis. Les ouvrières de l'espèce *Manica mutica* et *M. bradleyi* (sous-famille des *myrmicinae*) libèrent par leurs glandes mandibulaires plusieurs cétones acycliques dont la diméthyl-4,6 octène-4 one-3 **39** [voir figure (116)].



Chromatogramme de la fraction volatile extraite des glandes mandibulaires des ouvrières *M. mutica* : 1 = méthyl-4 hexanone-3; 2 = méthyl-4 heptanone-3; 3 = octanone-3; 4 = diméthyl-4,6 octène-4 one-3 (manicone) **39**; 5 = décanone-3.

Cette dernière cétone est d'accès facile par condensation du méthyl-2 butanal sur la pentanone-3. Bien que ne connaissant pas le processus biosynthétique de **39**, les auteurs (116) supposent que l'un des intermédiaires pourrait être ce même aldéhyde.

Une autre fourmi, *Crematogaster africana*, libère le *trans* hexène-2 al.

La fourmi coupe-feuilles (*Atta texana*) utilise la méthyl-4 heptanone-3 (114) et l'heptanone-2. Pour cet insecte la méthyl-4 heptanone-2 est 10^5 fois moins active, ce qui une fois encore montre que les organes récepteurs des insectes peuvent distinguer deux isomères de position.

Chez le termite, *Nasutitermes exitiosus*, on a reconnu la présence d' α -pinène (117) et chez l'abeille (*Apis mellifera*) l'acétate d'amyle (118) et l'heptanone-2 (119).

Si l'on ajoute quelques autres terpènes (citrал, citronnellal...), on remarque que toutes ces molécules sont simples, d'accès facile (voire commerciales) pour le chimiste organicien.

Phéromones d'amorçage

Les substances réunies dans ce groupe font naître des changements physiologiques à long terme. Elles sont encore actuellement bien moins nombreuses et nous ne rapporterons qu'un seul exemple :

Chez les abeilles domestiques, la substance royale contient

l'acide céto-9 décène-2 oïque **40** qui agit à la fois comme une phéromone sexuelle avant la copulation de la reine, et par la suite comme une phéromone d'amorçage en inhibant le développement ovarien des ouvrières, ce qui empêche l'apparition de nouvelles reines (120b). La structure et la synthèse de cet acide sont dues d'une part à Barbier (120a) et d'autre part à Butler (120b).

L'acide **40** de synthèse est moins actif, ce qui rend là encore évident qu'il existe dans la substance naturelle des substances synergisantes de cet acide (121).

Conclusion

Des exemples passés en revue, il apparaît que les messages issus des phéromones peuvent être variés et complexes. Leurs rôles dans la vie des insectes sont loin d'être parfaitement connus.

Très souvent l'analyse des substances extraites de l'insecte n'est que partielle par suite des méthodes employées. Ceci explique qu'un même composé puisse être une phéromone commune à plusieurs espèces.

Par exemple, l'acétate de *cis*-dodécène-7 ol-1 attire indifféremment les mâles de deux espèces de la famille des noctuelles : *Pseudoplusia includens* (soybean looper) et *Trichoplusia ni* (cabbage looper) (122) mais les femelles de ces deux espèces enfermées ensemble n'attirent que les mâles *Trichoplusia ni*. La femelle de ce dernier inhibe par conséquent, avec un composé encore inconnu (123) le pouvoir attractif de l'acétate ci-dessus auprès des mâles de l'autre espèce.

Des différences d'activité interviennent également si l'on compare les concentrations nécessaires pour obtenir une activité donnée en laboratoire ou dans la nature : le *trans* verbénol présent chez la femelle *D. pseudotsugae* (Douglas fir beetle) doit être synergisé à l'air libre par de la frontaline (124).

A l'examen de toutes les molécules maintenant connues, il apparaît difficile de dégager le portrait-type d'une phéromone. On peut dire qu'il s'agit en général de composés moyennement volatils (6 à 30 atomes de carbone) souvent de structure acyclique et ramifiée, présentant des insaturations et des fonctions oxygénées (acétate, cétone, alcool *).

Par suite de l'intérêt grandissant qui se manifeste dans beaucoup de pays, en particulier aux États-Unis et en U.R.S.S. où sont menés des programmes de recherches nationaux de grande envergure ayant pour finalité la destruction de certaines espèces considérées comme nuisibles, il s'agit d'un domaine de la chimie organique qui ira en se développant dans les années à venir. Dans ce contexte de lutte personnalisée contre tel ou tel insecte particulier, on conçoit que l'effort ait porté principalement sur les phéromones sexuelles. En effet, il est peu probable qu'un insecte cesse de réagir à un leurre constitué par une phéromone sexuelle de synthèse, ce qui mettrait en danger le potentiel de reproduction de son espèce.

Bibliographie

- (1) F. E. Regnier, *Biology of Reproduction*, 1971, **4**, 309.
- (2) F. E. Regnier, *Biochem. Appl. Mass. Spectrom.*, 1972, p. 723. Edited by Wallen G. R. Willey Interscience N.Y.
- (3) W. Brown, T. Eisner et R. Whittaker, *Bioscience*, 1970, **20**, 21.

* La présence d'une fonction alcool explique la dénomination triviale de certaines phéromones, telles le bombykol, grandisol, gyptol, noms composés par l'adjonction du suffixe ol à une partie du nom latin de l'insecte.

- (4) A. Pickens, *Diss. Univ.*, California Berkeley, 1932.
- (5) A. Bethe, *Naturwissenschaften, Dtsch.*, 1932, **20** (11), 177.
- (6) G. Koller, *Hormone bei Wribellosen Tieren*, Leipzig, 1938.
- J. Hrdy et V. J. Novak, *Internat. Kongr. Entomol.* XI, 1960, Wien, 3, 222.
- (7) B. Kullenberg, *Bull. Soc. Hist. Nat. Afr. Nord*, 1952, **43**, 53.
- (8) P. Karlson et A. Butenandt, *Ann. Rev. Entomol.*, 1959, **4**, 39.
- (9) P. Karlson et M. Lüscher, *Nature*, 1959, **183**, 55.
- (10) E. Wilson et W. Bossert, *Recent Prog. Hormone Res.*, 1963, **19**, 673.
- (11) L. Brower, J. Brower et F. Cranston, *Zoologica*, 1965, **50**, 1.
- (12) C. E. Berkoff, *J. Chem. Educ.*, 1971, **48**, 577.
- (13) W. K. Thakare, M. N. Borle et S. A. Nimbalkar, *Pesticides*, 1971, **5**, 12.
- (14) M. Jacobson, *Insect sex Attractants*, Interscience Pub., J. Wiley N.Y., 1967.
- (15) W. L. Roelofs et R. T. Carde, *Science*, 1971, **171**, 684.
- (16) A. Butenandt, R. Beckmann, D. Stamm et E. Hecker, *Z. Naturforsch.*, 1959, **14b**, 283.
- (17) A. Butenandt, R. Beckmann et D. Stamm, *Z. physiol. Chem.*, 1961, **324**, 84.
- (18) E. D. Bergmann, *Chem. Tech.*, 1971, p. 740.
- (19) J. Boeckl, K. Kaissling et D. Schneider, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 1965, **30**, 263.
- (20) W. Roelofs, A. Comeau, A. Hill and G. Milicevic, *Science*, 1971, **174**, 297.
- (21) C. Descoins et C. Heinrick, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 2999.
- (22) a) D. A. George et L. M. McDonough, *Nature*, 1972, **219**, 109.
- b) L. M. McDonough, D. A. George, A. B. Butt, J. M. Ruth et K. R. Hill, *Science*, 1972, **177**, 177.
- (23) a) S. B. Bowlus et J. A. Katzenellenbogen, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 1277.
- b) M. P. Cooke, Jr., *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 1281.
- (24) M. Jacobson, M. Beroza et W. Jones, *J. amer. chem. Soc.*, 1961, **83**, 4819.
- (25) B. Bierl, M. Beroza et C. Collier, *Science*, **170**, 87.
- (26) M. Beroza, *J. of Association of Official Analytical Chemists*, 19/1, **54**, 251.
- (27) K. Eiter, *Angew. Chem. Internat.*, Ed. England, 1972, **11**, 60.
- (28) M. Beroza, *Accounts of Chem. Research*, 1970, **3**, 33.
- (29) R. S. Berger, *Ann. Entomol. Soc. Amer.*, 1966, **59**, 767.
- (30) J. S. Read, F. L. Warren et P. H. Hewritt, *Chem. Comm.*, 1968, p. 792.
- (31) a) W. L. Roelofs, A. Comeau et R. Selle, *Nature*, 1969, **224**, 723.
- b) G. Holan et D. O'Keefe, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 673.
- (32) W. L. Roelofs, J. P. Tete, E. F. Taschenberg et A. Comeau *J. Insect. Phys.*, 1971, **17**, 2235.
- (33) W. L. Roelofs et A. Comeau, *Science*, 1969, **165**, 398.
- (34) A. A. Sekul et A. N. Sparks, *J. Econ. Entomol.*, 1967, **60**, 1270.
- (35) J. Jacobson, R. E. Redfern, W. A. Jones et M. H. Aldrige, *Science*, 1970, **170**, 542.
- (36) G. M. Meijer, F. J. Ritter, C. J. Persoons, A. K. Minks et S. Voerman, *Science*, 1972, **175**, 1469.
- (37) Y. Tamuki, H. Noguchi, T. Yashima et C. Hirano, *Appl. Entomol. Zool.*, 1971, **6**, 139.
- (38) W. L. Roelofs et H. Arn, *Nature*, 1968, **219**, 513.
- (39) W. L. Roelofs, R. Carde, G. Beuz et G. Von Salis, *Experientia*, 1971, **27**, 1438.
- (40) U. E. Brady, J. H. Tumlinson, R. G. Brownlee et R. M. Silverstein, *Science*, 1971, **171**, 802.
- (41) Y. Kuwahara, C. Kitamura, S. Takahashi, Y. Hara, S. Iskii et F. Fukami, *Science*, 1971, **171**, 809.
- (42) Y. Kuwahara, H. Hara, S. Iskii et H. Fukami, *Arg. Biol. Chem.*, 1971, **35**, 447.
- (43) U. E. Brady et D. A. Nordlund, *Life Science*, 1971, **10**, 797.
- (44) H. E. Henderson, F. L. Warren, O. P. Augustyn, B. U. Burger, D. F. Schneider, P. R. Boshoff, H. S. C. Spias et H. Geertsema, *Chem. Comm.*, 1972, p. 686.
- (45) W. A. Jones, M. Jacobson et D. F. Martin, *Science*, 1966, **152**, 1516.
- (46) M. C. Ganyard et U. E. Brady, *Nature*, 1971, **234**, 415.
- (47) K. Eiter, E. Truscheit et M. Boness, *Liebigs Ann. Chem.*, 1967, **709**, 29.
- (48) G. Pattenden, *J. chem. Soc.*, (C), 1968, p. 2385.
- (49) M. Stool et I. Flament, *Helv. chem. Acta*, 1969, **52**, 1996.
- (50) J. C. Stowell, *J. org. Chem.*, 1970, **35**, 244.
- (51) A. I. Meyers et E. W. Collington, *Tetrahedron*, 1971, **27**, 5979.
- (52) J. Le Gall, *Entomologie Appliquée à l'Agriculture*, Tome 2, Vol. 1, 399, Masson et Cie, Paris, 1966.
- (53) J. P. Morizur, B. Furth et J. Kossanyi, *Advanced Study Institute of the Chemistry of Insects*, Varenna, Italie, 1972.
- (54) M. Schwarz et R. M. Waters, *Synthesis*, 1972, p. 567.
- (55) J. Meinwald and Y. Meinwald, *J. amer. chem. Soc.*, 1966, **88**, 1305.
- (56) J. Meinwald, Y. Meinwald et P. Mazzocchi, *Science*, 1969, **164**, 1174.
- (57) J. Meinwald, A. M. Chalmers, T. E. Pliske et T. Eisner, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 4893.
- (58) J. Meinwald, A. M. Chalmers, T. E. Pliske et T. Eisner, *Chem. Comm.*, 1969, p. 86.
- (59) J. Meinwald, W. Thompson, T. Eisner et D. Owen, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 3485.
- (60) D. Schneider et U. Seibt, *Science*, 1969, **164**, 1173.
- (61) T. E. Pliske et T. Eisner, *Science*, 1969, **164**, 1170.
- (62) S. Escher, P. Loew et D. Arigoni, *Chem. Comm.*, 1970, p. 823.
- (63) A. Battersby, A. Burnett et P. Parsons, *Chem. Comm.*, 1970, p. 826.
- (64) D. Miles, P. Loew, W. S. Johnson, A. Kluge et J. Meinwald, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 3019.
- (65) R. M. Silverstein, J. O. Rodin, W. E. Burkholder et J. E. Gorman, *Science*, 1967, **157**, 85.
- (66) J. O. Rodin, M. A. Leafner et R. M. Silverstein, *J. org. Chem.*, 1970, **35**, 3152.
- (67) J. O. Rodin, R. M. Silverstein, W. E. Burkholder et J. E. Gorman, *Science*, 1969, **165**, 904.
- (68) J. I. De Graw et J. O. Rodin, *J. org. Chem.*, 1971, **36**, 2903.
- (69) D. F. Horber, *J. chem. Soc.*, (C), 1970, p. 859.
- (70) P. L. Landor, S. R. Landor et S. Mukasa, *Chem. Comm.*, 1971, p. 1638.
- (71) J. S. Cowie, P. D. Landor et S. R. Landor, *Chem. Comm.*, 1969, p. 541.
- (72) J. Tumlinson, D. Hardee, R. Gueldner, A. Thompson, P. Hedin et J. Minyard, *Science*, 1969, **166**, 1010.
- (73) J. Tumlinson, D. Hardee, R. Gueldner, A. Thompson, P. Hedin et J. Minyard, *J. org. Chem.*, 1971, **36**, 2616.
- (74) R. Zurflüh, L. Dunham, V. Spain et J. Siddall, *J. amer. chem. Soc.*, 1970, **92**, 425.
- (75) R. Gueldner, A. Thompson et P. Hedin, *J. org. Chem.*, 1972, **37**, 1854.
- (76) F. Rouessac et J. Cl. Grandguillot, *Travaux à paraître*, 1973.
- (77) Cl. Daessle et H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 1956, **39**, 2118.
- (78) C. Alexandre et F. Rouessac, *C. R. Acad. Sci.*, 1972, **274** (C), 1585.

- (79) T. Adams et M. Mulla, *J. Insect. Physiol.*, 1968, **14**, 627.
- (80) B. Fletcher, *Nature*, 1968, **219**, 631.
- (81) C. Gjullin, T. Whitfield et J. Buckley, *Mosquito News*, 1967, **27**, 382.
- (82) M. Chandhury, H. Ball et C. Jones, *Annals Entomol. Soc. of America.*, 1972, **65**, 607.
- (83) W. Rogoff, A. Beltz, J. Johsen et F. Plapp, *J. Insect. Physiol.*, 1964, **10**, 239.
- (84) D. Carlson, N. Mayer, D. Silhacek, J. James, M. Beroza et B. Bierl, *Science*, 1971, **174**, 76.
- (85) D. Voaden, M. Jacobson, W. Rogoff et G. Gretz, *J. Econ. Entomol.*, 1972, **5**, 358.
- (86) R. Cargill et M. Rosenblum, *J. org. Chem.*, 1972, **37**, 3971.
- (87) J. A. A. Renwick et J. P. Vité, *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 1970, **24**, 283.
- (88) J. P. Vité and G. B. Pitman, *J. Econ. Entomol.*, 1970, **63**, 1132.
- (89) G. Kinzer, A. Fentiman, T. Page, R. L. Foltz, J. P. Vité and G. Pitman, *Nature*, 1969, **221**, 477.
- (90) J. Knopf and G. Pitman, *J. Econ. Entomol.*, 1972, **65**, 723.
- (91) T. D'Silva and D. Peck, *J. org. Chem.*, 1972, **37**, 1828.
- (92) M. Beroza, *Chemical Controlling Insect Behaviour*, Academic Press, 1970, p. 29.
- (93) T. Bellas, R. Brownlee et R. Silverstein, *Tetrahedron*, 1969, **25**, 3149.
- (94) J. Renwick et J. P. Vité, *J. Insect. Physiol.*, 1971, **18**, 1215.
- (95) J. Renwick et J. P. Vité, *J. Insect. Physiol.*, 1971, **17**, 1699.
- (96) R. Silverstein, J. Rodin et D. Wood, *Science*, 1966, **154**, 509.
- (97) C. Reece, J. Rodin, R. Brownlee, W. Duncon et R. Silverstein, *Tetrahedron*, 1968, p. 4249.
- (98) E. J. Corey, *Angew. Chem.*, 1965, **4**, 1075.
- (99) a) M. Barbier et J. Pain, *C.R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 3740.
- (99) b) J. Pain, *Apidologie*, 1971, **2**, 319.
- (100) C. Butler et J. Simpson, *Proc. r. Entomol. Soc. London*, 1967, **42**, 149.
- (101) R. Smythe, H. Coppel, S. Lipton et F. Strong, *J. Econ. Entomol.*, 1967, **60**, 228.
- (102) F. Matsumara, D. Jewett et H. Coppel, *J. Econ. Entomol.*, 1972, **65**, 600.
- (103) S. Farkas et H. Shorey, *Science.*, 1972, **178**, 67.
- (104) J. Moser et R. Silverstein, *Nature*, 1967, **215**, 206.
- (105) J. Tumlinson, J. Moser, R. Silverstein, R. Brownlee et J. Ruth, *J. Insect. Physiol.*, 1972, **18**, 809.
- (106) R. Lancaster et C. Wanderwerf, *J. org. Chem.*, 1958, **23**, 1208.
- (107) H. Rapoport et J. Bordner, *J. org. Chem.*, 1964, **29**, 2727.
- (108) F. Matsumara, H. Coppel et A. Tai, *Nature*, 1968, **219**, 963.
- (109) F. Ritter et C. Coenen Saraber, *Entomol. Exp. et Appl.*, 1969, **12**, 611.
- (110) A. Tai, F. Matsumara et H. Coppel, *J. org. Chem.*, 1969, **34**, 2180.
- (111) B. Moore, *Nature*, 1966, **211**, 746.
- (112) A. Birch, W. Brown, J. Corrie et B. Moore, *J. chem. Soc. Per. I*, 1972, p. 2653.
- (113) F. Regnier et J. Law, *J. of Lip. research*, 1968, **9**, 541.
- (114) J. Moser, R. Brownlee et R. Silverstein, *J. Insect. Physiol.*, 1968, **14**, 529.
- (115) U. Maschwitz, *Z. vergl. Physiol.*, 1964, **47**, 599.
- (116) H. Fales, R. Blum, R. Grewe et J. Brand, *J. Insect. Physiol.*, 1972, **18**, 1077.
- (117) B. Moore, *J. Insect. Physiol.*, 1964, **10**, 371.
- (118) R. Boch, D. Shearer et B. Stone, *Nature*, 1962, **195**, 1018.
- (119) D. Shearer et R. Boch, *Nature*, 1965, **206**, 530.
- (120) a) M. Barbier et E. Lederer, *C.R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 4467.
- (120) b) C. Butler, R. Callow et N. Johnston, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1961, **155 B**, 417.
- (121) C. Butler, *Biol. Rev.*, 1967, **42**, 42.
- (122) J. Tumlinson, E. Mitchell, S. Browner et D. Linqvist, *Environ Entomol.*, 1972, **1**, 466.
- (123) E. Mitchell, *Environ Entomol.*, 1972, **4**, 444.
- (124) J. Rudinsky, G. Kinzer, A. Fentiman et R. Foltz, *Environ. Entomol.*, 1972, **1**, 485.

Éthique, déontologie et pratique de la thèse en chimie

par X.,

Membre de la Société Chimique de France

Les récentes discussions sur la réforme des diplômes nationaux de 3^e cycle ont généralement laissé dans l'ombre des aspects importants, indépendants de l'adoption ou du rejet de tel ou tel règlement : les aspects éthiques (relatifs à la morale), déontologiques (relatifs aux devoirs) et mêmes pratiques (relatifs à la préparation, à la réalisation et à la soutenance, de la thèse), abordés ici. Ces réflexions seront présentées en deux parties. La première est très générale, sous forme d'aphorisme, et de règles de conduite présentées dogmatiquement mais fondées sur une expérience si générale qu'une justification semblait inutile. La seconde partie est plus technique et a trait à un examen des bonnes et mauvaises pratiques mises en jeu dans les thèses.

Considérations générales

Le diplôme de Doctorat ne « vaut » rien, parce qu'il ne recouvre rien de précis. Ce qui a de la valeur est le Docteur. La valeur d'un Docteur n'est que très partiellement mesurée par la valeur scientifique de sa thèse, par la renommée de ses publications ou de l'originalité de ses résultats. De même, la valeur d'un Ingénieur n'est que très partiellement (partialement ?) mesurée par son École, son rang de sortie, etc. Mais il est *engagé* sur l'illusion que ceci mesure bien cela, et dispose ensuite de cinq ans pour démontrer sa valeur par ses actes ! La valeur d'un Docteur est difficile à mesurer ; s'il veut être mesuré à sa juste valeur, c'est à lui de fournir les éléments à mesurer.

Quelle que soit la valeur d'un Docteur, sa valeur marchande décroît exponentiellement après 28 ans, s'il veut changer d'orientation.

Le diable a soufflé au patron et au thésard pendant des années presque le même couplet :

le patron : S'il est assez bon, il pourra me remplacer;
le thésard : Si je suis assez bon, je pourrai le remplacer;

{ S'il est moins bon, je le ferai changer d'Université;
} Si je suis moins bon, je devrai changer d'Université;
{ S'il est moins bon, je le ferai entrer au C.N.R.S.;
} Si je suis moins bon, je pourrai peut-être rester au C.N.R.S. ;

{ S'il est encore moins bon, je lui trouverai un poste dans l'industrie;
{ Si je suis encore moins bon, je chercherai un poste dans l'Industrie.

Au bout de toutes ces années, le thésard cherche un poste dans l'Industrie, et le diable ricane parce qu'après tout c'était un bon thésard...

On ne choisit pas souvent un chef de cuisine d'après les recettes qu'il publie, même si elles sont originales. Le Docteur se présente pour un poste, et quand on lui demande : « Que savez-vous faire ? », il récite sa thèse et ses publications, c'est-à-dire ce qu'il a fait, puis s'étonne qu'on lui préfère un Polytechnicien qui, à la même question, a répondu « Tout ce que vous aurez à me faire faire », et montre que c'était vrai.

Certains, parmi les meilleurs, font une thèse « chef-d'œuvre », en huit ou dix ans, et, à 33-35 ans, poursuivent une œuvre scientifique qui se développe et s'embellit en se diversifiant. D'autres font une thèse de huit ou dix ans, mais ne savent ensuite que la fignoler, la peaufiner, la développer, la restreindre en l'approfondissant — et ont raté leur vie. Qu'auraient donné les premiers, s'ils avaient moins perdu de temps sur leur thèse !

« Mes élèves, dit-il, sont les meilleurs sur le marché : ils travaillent dans un laboratoire bien organisé. Ils font partie d'une équipe avec un chef d'équipe. Chacun d'eux a un travail bien précis, ce qui permet de faire avancer très vite les problèmes importants qui m'intéressent. Toutes les mesures physiques sont faites sur les appareils les plus modernes, par des techniciens compétents. La bibliographie est faite par moi-même et les chefs d'équipe, et chaque thésard reçoit chaque semaine la liste des articles qui concernent son travail ; nous sommes d'ailleurs en train de passer à la documentation automatique. Chacun de mes élèves peut, une fois à la fin de sa thèse, participer à un congrès de sa spécialité. Les résultats de mon laboratoire sont au niveau international. D'ailleurs, nous avons une équipe de théoriciens à qui nous pouvons confier l'aspect théorique de nos problèmes, et un excellent atelier. Si vous voulez, je pourrai vous faire embaucher un de mes élèves. Pas X, parce que je le garde pour m'aider, mais Y, qui est très bon aussi et qui a seulement 32 ans. Sa thèse n'a pas été *baclée* ! »

« Hum... », dit l'industriel.

« Mes élèves, dit-il, sont les meilleurs sur le marché : ils connaissent vraiment bien leur sujet. J'exige qu'ils aient complété leur maîtrise par le Certificat à option, le C 4, que fait mon Maître de Conférences. Comme cela, quand ils suivent mon D.E.A., ils sont bien préparés, et je peux faire des cours vraiment spécialisés. Ce n'est pas comme chez le Professeur X, qui n'a pas organisé de C 4, et dont le D.E.A. traite de tout, bien d'ailleurs, mais pas de ses propres recherches ! Et pour leur thèse, mes élèves ont vraiment de la chance : j'ai pu spécialiser mon laboratoire si bien que tous travaillent dans le même domaine. Cela *rend* ! »

« Hum... », dit l'industriel.

Considérations pratiques

1. La préparation de la thèse

La thèse la plus utile pour le jeune Docteur est celle qui a été menée *le plus rapidement possible*; une thèse longue n'est pas toujours une thèse dense, et l'exemple des thèses menées en parallèle avec une activité professionnelle prenante n'est pas valable, car il s'agit d'exceptions admirables, mais regrettables. Mais une thèse *rapide*

n'est pas une thèse *baclée* et la thèse la plus utile pour le jeune Docteur est aussi celle qui lui a donné le goût du travail bien fait.

La thèse la plus *utile* pour le jeune Docteur est celle qui l'a formé au plus grand nombre possible de techniques et de théories, pas celle qui l'a spécialisé. Mais une absence totale de spécialisation implique presque à coup sûr une absence de résultats. Or, la thèse la plus *utile* pour le jeune Docteur est aussi celle qui lui a donné le goût et l'habitude de trouver.

La thèse la plus *utile* pour le jeune Docteur est celle qui lui a appris à travailler avec les autres, à donner ses résultats, mais à en recevoir, à perdre son temps pour la collectivité, mais à accepter une aide, à laver sa vaisselle, à construire ses appareils, mais à utiliser les compétences des mécaniciens et des verriers, à lire les publications de 1885 et celles de 1972, celles qui intéressent son travail et celles qui intéressent son camarade du laboratoire voisin.

La thèse la plus *utile* pour le jeune Docteur est celle qui, en lui faisant faire une étude de mécanisme de transposition, le prépare à passer à une étude de fixation de carcinogène sur des acides nucléiques, et ne lui fait pas exclure de prendre la responsabilité d'un atelier de fabrication.

La thèse la plus *utile* pour tout le monde est celle où le jeune Docteur a acquis le plus de connaissances en dehors de sa thèse :

par des stages d'été dans l'industrie,
par des réunions du type S.C.F.-Orsay, S.E.C.O., G.E.C.O., G.E.S.A., etc.,
par la pratique des langues, de notions d'économie et de gestion,
par la lecture, la discussion, la participation accidentelle à d'autres travaux,
par le développement de sa personnalité.

2. La préparation de la soutenance et la soutenance

Le Jury

Rien n'empêche une constitution *précoce* du jury, par exemple *un an avant la soutenance* prévue. Un membre extérieur à l'Université, invité dès ce moment, pourra encore exercer un contrôle positif; un parrainage actif au sens du C.N.R.S. Le rôle de cet examinateur extérieur à l'Université gagnerait à être précisé. La pratique est souvent de le choisir en fonction de son appartenance à l'une des Commissions nationales (ou, à celle, C.N.R.S. ou Comité Consultatif, à laquelle n'appartient pas le patron). Après un bon déjeuner, il écoute un exposé de 50 minutes, fait le commentaire critique d'un quart d'heure qui justifie son déplacement, signe et prend l'avion. Une utilisation plus correcte d'un examinateur extérieur est de lui assurer une demi-journée de discussion « tous azimuts » avec le candidat, avant la soutenance (soit chez lui, quelques semaines à l'avance, soit juste avant la soutenance), de lui demander de tester l'étendue des connaissances du candidat et de lui faire remettre un témoignage écrit. L'*examineur* extérieur doit pouvoir *examiner* le candidat sans que ce soit en présence de papa, maman, la petite sœur, et tout le labo. Il est clair que le rôle du membre extérieur serait plus efficace si celui-ci était intéressé et désigné, disons un an à l'avance, au travail de thèse. Son choix à la dernière minute ne lui permet pas d'avoir d'influence créatrice. En outre, dans bien des cas, c'est un sérieux avantage de le choisir en dehors du milieu universitaire. Mais alors, il faut vraiment que son déplacement soit bien utilisé, et qu'il ait l'impression d'avoir participé à un examen sérieux.

Le Rapporteur

C'est souvent le Directeur qui est le rapporteur pour des questions de facilité (profonde connaissance du

sujet, technique du rapport, etc.). La solution de faire rapporter un membre extérieur (moyennant honoraires, si besoin est) pourrait être meilleure.

La thèse

Le manuscrit de thèse est *toujours* trop long, parce qu'il est tellement plus difficile de rédiger brièvement et clairement, mais aussi parce que le patron souhaite conserver au propre, accessible, une trace de tout ce que le thésard a réalisé. Et aussi parce que les examinateurs n'avouent pas qu'ils ne lisent *pas* les thèses longues (mais se contentent de « prouver » qu'ils les ont lues en citant les fautes de frappe pp. 61 et 127). Et encore parce qu'on n'a pas dit aux thésards qu'ils n'auront jamais à rédiger un rapport long, mais toujours à se préoccuper de faire en sorte que les destinataires de leur prose en comprennent le message grâce au résumé. Peut-être d'ailleurs également parce qu'on leur a laissé croire qu'une thèse devrait être un monument mort, et non un message vivant ! Enfin, parce qu'une grosse thèse semble à la fois flatteuse et sécurisante. Mais au fond, peut-être surtout parce que si souvent le mémoire de thèse est hélas le premier rapport scientifique rédigé par le candidat ! Le candidat devrait pouvoir disposer du temps suffisant pour lui permettre de rédiger brièvement (par exemple en 50 pages dactylographiées), quitte à renvoyer à des publications ou à des rapports annexes une partie importante de ce qu'il a fait, et qu'il n'a pas besoin d'inclure dans sa thèse.

La présentation

La préparation de la soutenance comprend aussi la préparation des documents illustrant l'exposé : tableaux, clichés. Pourquoi les thésards du C.N.R.S., qui ont parfois tant de mal à « prouver » leurs aptitudes pédagogiques au Comité Consultatif, ne cherchent-ils pas à mettre au point pour leur soutenance des présentations originales ? Quand aurons-nous une présentation de thèse organisée comme une séance de séminaire de vente moderne, ou avec un film, ou avec des expériences ? Quand dira-t-on aux candidats que, dans tous les métiers, il faut convaincre et que pour convaincre, il faut parler et montrer ? Un article anonyme publié par le Bi-mensuel de la S.C.F. avait d'ailleurs donné quelques conseils pertinents sur la préparation de communications orales. Il s'applique en partie aux thèses.

Le résumé

Dans de nombreuses Universités, un résumé est diffusé parmi les Professeurs, généralement 1 à 3 mois à l'avance. Rien n'empêcherait une diffusion *plus précoce* de ce résumé (6 mois par exemple), et en dehors de l'Université, à des destinataires compétents et sollicités de faire au besoin leurs remarques. Le seul frein à une telle pratique serait l'établissement de la liste des destinataires, mais il existe des solutions évidentes. *Par exemple* l'envoi à tout le corps électoral du C.N.R.S. de catégorie A de la section du Comité National à laquelle appartient le Directeur de thèse (y compris personnalités extérieures) — ou bien l'envoi à 25 spécialistes choisis sur proposition du candidat. Le rôle de la diffusion de ce résumé devrait être de permettre une discussion plus ouverte des conclusions ; ceci implique une rédaction du résumé en forme de message, et non en forme d'énigme.

Les thèses collectives

Le cas des *thèses collectives* mérite une mention. La présentation de thèses constituées en tout ou partie par des articles à plusieurs auteurs est largement établie. Une autre forme, plus rare, est celle d'un même *mémoire* présenté par plusieurs candidats. Dans un cas, comme dans l'autre, l'exigence essentielle, absolue, doit être celle d'une revendication claire, explicite, par chacun des candidats, de la responsabilité qu'il assume pour telle ou telle partie du travail. Dans le cas d'un mémoire unique, cela exige évidemment que chacun des candidats prépare *seul* un document résumant sa contribution au travail d'ensemble, et par exemple, la façon dont *lui-même* interprète les résultats d'ensemble et leurs prolongements possibles. Il va sans dire que *l'examen* des candidats exigera dans ce cas des mesures exceptionnelles, si l'on veut éviter les abus. Tout ceci, vu sur le plan d'une éthique stricte, ne présente aucun problème insoluble, mais beaucoup de prudence. En tout cas, toutes les précautions doivent être prises pour que les thèses collectives soient des thèses *exemplaires*, insoupçonnables pour éviter qu'elles ne deviennent des thèses de second ordre.

3. La discussion après la soutenance

Les discussions des thèses ont parfois, sur le plan éthique, de très graves défauts. Certains prétendent connaître des cas où l'un des examinateurs n'avait pas lu la thèse, et l'avait démontré par des questions dont la réponse se trouvait clairement p. 39. D'autres cas, où le jury s'était contenté de faire des compliments stéréotypés, sans poser aucune question. D'autres cas, où les membres du jury avaient tour à tour décrit comment *eux* auraient étudié le sujet. D'autres, où les seules questions posées avaient comme but de démontrer au candidat qu'il n'était pas le plus malin. Dans certains cas, des membres de l'assistance assis au fond de la salle ont prétendu ne rien entendre des propos murmurés par des examinateurs ne tenant aucun compte du public (et le privant du même coup de leur science, et de leurs compliments sur les capacités pédagogiques du candidat). Pourquoi cacher que beaucoup de soutenances sont simplement des rites morts, ce qui pouvait être sans gravité tant que seuls y participaient les intimes, mais présente une certaine importance quand y sont invités des industriels, et autres employeurs potentiels. A ce propos, il serait temps de ne plus se prêter à la comédie de la mention *Très Honorable* !

4. Le rapport de la soutenance

Le Président du jury doit fournir, sous sa propre responsabilité, un rapport sur la soutenance et la discussion. Dans 99 % des cas, il se contente d'une phrase émolliente. Quand, un mois plus tard, on lui demande personnellement son avis, il fait des réserves, des critiques.... bref, il dit ce qu'il aurait dû écrire. C'est une erreur, dont pâtissent le candidat s'il est bon, et les autres candidats, faute de comparaison, s'il est médiocre.

5. Et après ?

La thèse est un commencement.

**Recherche
Développement
Appareils
Produits nouveaux**

Interchim

Sous un même sigle et une organisation unique, Interchim regroupe un ensemble de services axés sur trois départements :

Stock Fluka : Ayant en stock 1 500 produits de cette gamme suisse, expédiables sous 24 heures, Interchim s'est placé comme le spécialiste français de Fluka, et par ses délais et par ses prix.

Gamme de distributions spécialisées : Grâce à de très nombreux accords, Interchim s'est assuré la distribution de marques européennes et américaines de produits fins, dont plusieurs en exclusivité pour la France et une partie de l'Europe. Interchim présente ainsi un choix de possibilités spécifiques et complémentaires dans la plupart des domaines, qu'il s'agisse de réactifs avec Ega, Frinton ou Willow Brook, d'agents de dédoublement avec Fluka et Norse, d'organométalliques ou phosphines avec Pressure et Strem, de shifts pour R.M.N. avec Ryvan et Willow Brook, de produits pour chromatographie liquide avec Pressure et Water Associates, d'organofluorés ou d'agents de silylation avec Pierce, P.C.R., Ozark, des étalons avec Pressure, Chem Service, Polysciences, etc...

Comblant le fossé entre recherche, développement et production, Interchim assure une continuité grâce à sa documentation et son expérience. Interchim peut rechercher et fournir tout produit fin

en proposant à chaque étape le fournisseur le mieux adapté.

Le programme 1973-1974 de l'Institut Textile de France

Le programme 1973-1974 comporte deux catégories d'études, la première concernant la poursuite logique de recherches du programme 1972-1973, éventuellement infléchies en fonction des résultats acquis, la seconde groupant des sujets proposés par l'Industrie ou suggérés aux chercheurs des Centres en fonction des préoccupations actuelles ou des progrès scientifiques dans d'autres domaines.

Les recherches sur la fibrillation mobilisent beaucoup d'efforts de recherche et sont supportées en partie par une aide de la D.G.R.S.T. Ces recherches concernent un matériau textile relativement nouveau, le *filament fibrillé*, dont le domaine d'emploi est pour le moment limité aux matériaux composites entrant dans les revêtements de sols ou de murs. Comme les non-tissés il y a dix ans, il n'est pas possible de préjuger son futur développement et il convient d'étudier par quelles voies de la recherche des progrès rapides pourraient être réalisés : multiplication du nombre de substances polymères susceptibles d'être fibrillées ; processus physico ou chimicomécaniques permettant d'améliorer la divisibilité des assemblages fibrillaires ; recherche de nouveaux domaines d'emploi par le perfectionnement des qualités du matériau, etc...

Citons encore les travaux concernant un procédé de *lancement d'un fil à grande vitesse*, sans navette, qui devrait augmenter le rendement du tissage tout en luttant contre le bruit dans les ateliers et enfin, l'étude de

150 chercheurs
travaillant depuis
10 ans
sur ordinateurs
poursuivent
la publication du
**Trésor
de la Langue
Française**

Edité par le
Centre National de
la Recherche Scientifique
sous la direction de M. Paul Imbs
de l'Institut



Le dictionnaire de recherche
et de créativité de
l'homme cultivé du 20^e siècle

● **Le Tome 2
vient de paraître**

● La collection sera
complète en 14 volumes

Pour recevoir une documentation
gratuite et sans engagement sur
Le Trésor de la Langue Française
découpez ce bon et adressez-le à votre
libraire ou au diffuseur exclusif:

klincksieck
11, rue de Lille, Paris 7

Nom

Profession

Adresse

procédés d'assemblage des non-tissés
par collage pour ouvrir de nouveaux
débouchés à ce type d'articles.

L'optimisation des procédés
d'obtention des articles textiles
concerne la filature et la bonneterie.
Outre la poursuite des thèmes anciens
relatifs à l'obtention des filés par les
voies non traditionnelles, un effort
particulier sera mis à profit pour la
modernisation de la filature du type
cardé, la Profession désirant disposer
de moyens de mesure de la
propreté, de la régularité et de la
qualité des filés.

Par contre, l'optimisation de
l'ennoblissement traditionnel qui
représente cette année un potentiel
considérable (12 % de toutes les
recherches programmées) se distingue
par sept nouveaux thèmes, dont le
plus général se rapporte à
l'optimisation de l'emploi de
l'énergie infrarouge ou haute
fréquence, pour la réalisation des
traitements thermiques et le séchage,
avec comme principal objectif
l'amélioration du facteur qualité-prix
des fabrications.

Les problèmes posés par la présence
d'oligomères (embryons de
macromolécules à faible degré de
polymérisation) dans les fibres
chimiques ont fait l'objet de plusieurs
propositions de recherche dont
l'harmonisation a été confiée à un
Groupe de réflexion.

D'autres thèmes liés à la teinture sont
également proposés :
thermomigration des colorants
plastosolubles pour polyesters ;
teinture des mélanges laine-polyester
70/30, actualisés à la suite du
nouveau label Woolblend Mark de
l'International Wool Secretariat.

En ce qui concerne l'ennoblissement en
milieu solvant, les recherches de base
ayant comme objectif d'accumuler
le maximum de données dans l'avenir
seront poursuivies mais, à la demande
de l'Industrie, l'utilisation de ces
données pour des applications
pratiques fera l'objet de plusieurs
thèmes d'application dont le
principal concerne la comparaison,
par des essais de laboratoire, des
performances qualité-prix de la
teinture réalisée en milieu
solvant-cosolvant et de la teinture en
émulsion solvant-solution concentrée
de colorant. Ces travaux doivent
permettre de fixer le choix entre les
différents processus industriels
actuellement proposés sur le marché
industriel.

Les problèmes de pollution de l'eau
sont l'objet de nouveaux thèmes de
recherche susceptibles d'être
subventionnés par le Secrétariat

Permanent pour l'étude du problème
de l'eau. Ces thèmes concernent soit
les possibilités d'économiser ou de
recycler l'eau dans les processus de
teinture de la laine ou des mélanges
laine-fibres chimiques, soit le
remplacement de l'eau par un
solvant, par exemple dans le
savonnage après teinture.

Les recherches de méthodologie
seront reprises en 1973 selon une
optique nouvelle : étude de
méthodes destinées à préciser les lois
d'interaction entre la matière textile
et des réactifs divers, compte tenu de
l'incidence des facteurs
précédemment étudiés tels que :
effets thermiques, durée d'action,
contraintes mécaniques. Outre la mise
au point de méthodes d'études
appropriées, les recherches auront
comme objectif la définition de
paramètres relatifs aux aspects
thermodynamiques, cinétiques et
rhéologiques des interactions. Un
objectif plus concret est
l'élaboration d'un ouvrage (publié
sous l'égide de l'I.T.F.) sur les
fondements de ces interactions et
destiné à aider les chercheurs dans
l'approche des nombreux problèmes
qui se posent dans les Groupes de
Travail de l'I.T.F.

**Une nouvelle source de cristaux
K.R.S.-5 de grande pureté**

Le K.R.S.-5, cristal synthétique mixte
d'iode et de bromure de thallium,
est le dernier des cristaux de qualité
optique produits par B.D.H. Chemicals
Ltd de Poole, Dorset, Angleterre,
membre du Groupe Glaxo.

Il se présente sous forme de grosses
« boules » (cristaux bruts), ou découpé
en ébauches de fenêtres, lentilles ou
prismes utilisés dans les spectromètres
à infrarouges, les pyromètres à
rayonnement et les détecteurs
pyro-électriques. Fenêtres et lentilles
peuvent également être livrées finies
et polies selon les spécifications du
client.

Les propriétés optiques les plus
intéressantes du K.R.S.-5 offert par
B.D.H. sont sa transparence au
rayonnement infrarouge (pour un
trajet de 10 mm, la transmission
globale est supérieure à 70 % pour
toutes longueurs d'onde jusqu'à
34 microns) et, en particulier, le fait
qu'il ne comporte pas de bandes
d'absorption notables dans
l'infrarouge, même avec des trajets
allant jusqu'à 80 mm. Il est donc
possible d'utiliser ce matériau en
spectroscopie à infrarouge sous forme
de prismes à réflexion totale atténuée
ainsi que pour les fenêtres des
porte-échantillons.

Le K.R.S.-5 a un indice de réfraction élevé (2,40 et 2,22 pour des longueurs d'onde respectives de 3 et de 40 microns), sa dureté est suffisante pour qu'il puisse être traité brutalement mais il possède certaines propriétés plastiques. Non hygroscopique, il est relativement insoluble dans l'eau.

Depuis quelques années, B.D.H. Chemicals a amélioré sa technique de formation des grosses boules de K.R.S.-5. En 1970, l'acquisition de la Division Crystal Growing des Gulton Industries (U.K.) Ltd. a fourni les installations et les spécialistes lui permettant de transformer ces boules en composants optiques finis. Plus récemment encore, elle a mis au point un nouveau matériau de grande pureté permettant la fabrication de prismes à réflexion totale atténuée : la plus grosse boule de K.R.S.-5 que l'on ait développée jusqu'ici a un diamètre de 125 mm et pèse 5 kg. Des renseignements détaillés ainsi que des informations sur d'autres cristaux de qualité optique figurent dans la dernière édition du catalogue Crystram de B.D.H., qui vous sera envoyé sur demande adressée à : B.D.H. Chemicals Ltd, Poole, Dorset, BH12 4NN, Angleterre. Téléphone : 0202.74.55.20. Telex : 41186.

Musique visible

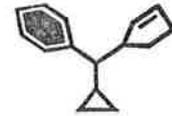
Lors des Rencontres internationales d'art contemporain de La Rochelle (11-21 avril 1973) une mini-exposition de 14 photographies tirées grâce à l'assistance de Kodak-Pathé a été inaugurée à la Maison de la Culture. Celle-ci présentait quelques « moments musicaux » retenus lors de l'exécution de *l'Alphabet pour Liège* de Karlheinz Stockhausen en septembre 1972. Pourquoi présenter des images d'un concert passé ? *l'Alphabet pour Liège* de Karlheinz Stockhausen ne se contente pas de donner de la musique à entendre comme un objet esthétique, elle crée 14 situations destinées à montrer aux « auditeurs-spectateurs » l'action physique et psychologique des ondes sonores

sur les humains et sur les choses. Cet alphabet est à entendre, certes, mais aussi à voir et à vivre pleinement si bien qu'un enregistrement sonore n'en donne qu'un pâle aperçu. L'image seule, associée au son donne la signification de l'acte musical passé.

L'ouïe ne se contente pas de transmettre les ondes acoustiques dont le cerveau déchiffre les signaux, elle irrigue tout notre corps de la substance sonore. Les sons résonnent dans toutes nos cellules et affectent à la fois notre psychisme et notre physiologie. Il suffit, pour le montrer de rappeler combien les sourds sont gens taciturnes et peu communicatifs.

Les êtres animés jouissent peut-être du privilège de l'écoute attentive et consciente mais il semble bien que le monde entier soit sensible aux vibrations sonores. Les corps, les plantes, les matériaux, les objets se modifient sous l'action des sons, tout ce qui existe « entend » d'une certaine manière et chante peut-être aussi...

l'Alphabet illustre cette action sonore sur les choses et les gens. Son exécution comprend 14 musiciens répartis dans des espaces contigus mais séparés et des situations rendent visible la présence du son. La force des sons n'est pas un vain mot et leur émission lorsqu'ils interfèrent aboutit à des phénomènes de résonance qui brisent des plaques de verre devant les participants. Les sons d'abord synchronisés avec les pulsations d'un poisson, en fonction de leurs variations, accélèrent ou décélèrent ses rythmes respiratoires. Bien d'autres exemples sont retenus par Karlheinz Stockhausen : visualisation des vibrations sonores dans du liquide, création de spectres sonores dans une matière solide, massage du corps par les sons, production de battements cardiaques, etc. Tout ceci résulte de l'application de lois de la physique des sons tantôt bien connues, tantôt appartenant à des domaines encore peu explorés. L'art et la science se rejoignent de plus en plus dans les recherches contemporaines.



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.

Analyses des livres reçus

*Chimie minérale. Tome 1 : Généralités et non-métaux.
Tome 2 : Métaux,
par Phillips et Williams,
[publié par Dunod, Paris. Tome 1 :
1971, 402 p., 48 F; Tome 2 : 1971, 716 p., 85 F.*

L'ouvrage de chimie minérale de Phillips et Williams traduit en langue française comprend trois parties bien distinctes. La méthode choisie par les auteurs est assez méritoire : disposant de résultats précis mais épars en thermodynamique et plus encore sur la liaison chimique, ils ont développé les applications de ces connaissances théoriques, pour aboutir à une vue à la fois synthétique et comparative pour les diverses familles de corps étudiés.

Le premier tome rassemble, dans un premier volet, les généralités consacrées aux atomes, aux différents types de liaison, à l'aspect thermodynamique et à l'évolution des systèmes (influence des facteurs cinétiques). On y trouve aussi la deuxième partie traitant des structures et des principales propriétés physiques et chimiques des éléments à caractère non métallique et de leurs principales combinaisons (H_2 , halogènes, O_2 et oxydes, oxyacides et hydroxydes, solvants non aqueux, S et éléments du groupe VIb, non métaux des colonnes IIIb, IVb et Vb).

Dans la version anglaise l'introduction est traitée avec un soin constant et de nombreux détails. Certains regretteront que cette partie ait été mutilée de plus des trois quarts dans la traduction. Ainsi à un texte long et parfois difficile succède un résumé clair en apparence, mais insuffisant pour que les points délicats puissent être assimilés d'emblée s'ils n'ont pas été présentés dans un cours de chimie physique générale. Quelques points de détails peuvent d'ailleurs dérouter le lecteur mal préparé, nous citerons la présentation de la fonction de distribution radiale, l'affirmation que pour l'atome d'hydrogène, « le niveau d'énergie E_2 qui suit le niveau le plus bas E_1 (tel que $E_2 = E_1/2^2$) correspond à des solutions de l'équation d'onde où n'existe plus la symétrie sphérique » !... Pour le carbone on passe en trois lignes de l'écriture de l'état fondamental $1s^2 2s^2 2p^2$ aux trois termes spectraux possibles : 3P , 1D et 1S ... La présentation de la loi de Moseley mériterait plus de précisions étant donné la formulation... Il nous semble que l'on arrive trop vite aux diagrammes d'orbitales moléculaires sans que des explications suffisantes aient été fournies...

La partie consacrée aux non-métaux et à leurs dérivés est très riche en renseignements expérimentaux et un sérieux effort a été accompli pour bâtir diverses systématisations à partir des collections de résultats. Le souci d'éclairer la phénoménologie et les comparaisons est bien apparent, mais les explications font plus souvent appel à la thermochimie et négligent quelquefois les apports possibles de nos connaissances sur la liaison chimique. Néanmoins les comparaisons d'enthalpies de formation, de diagrammes d'oxydo-réduction, ... présentent un aspect positif considérable pour la présentation d'un cours de chimie inorganique.

Le deuxième tome contient la troisième partie de l'ouvrage qui étudie les métaux, leurs alliages et leurs combinaisons. Le plan paraît devoir être critiqué : dans un premier temps on aborde les métaux de pré-transition pour examiner ensuite lanthanides et actinides et voir enfin les métaux de transition ; or cette dernière partie contient des développements dont la connaissance est parfois nécessaire pour comprendre les discussions antérieures. La chimie des métaux de transition est présentée en tenant compte des divers aspects actuels : structure atomique et valence, théorie du champ des coordinats, étude des ions divalents, états de haute valence et équilibres redox, composés organométalliques et apparentés, spectres électroniques et magnétisme, cinétique et mécanismes.

Quant aux métaux B, les auteurs se sont attachés successivement à la structure électronique et aux états de valence, à la chimie de l'état solide, aux équilibres entre solides et solutions et aux complexes enfin aux composés organométalliques.

Un additif est consacré aux principales sources des éléments, à leur analyse qualitative et aux noyaux atomiques.

De nombreux problèmes et exercices d'applications sont proposés à la fin de chaque chapitre. Des références bibliographiques renvoient à des ouvrages spécialisés ou à des articles de mise au point.

A notre avis, certains commentaires sont plutôt ésotériques, ils risquent de limiter la portée de cet ouvrage. Par ailleurs on peut se demander si la formule d'enseignement quelque peu encyclopédique choisie par les auteurs est encore souhaitable ? Certains enseignants proposent des monographies succinctes présentant les familles de composés les plus marquantes. L'étudiant doit ensuite décanter les faits expérimentaux et établir des comparaisons.

Il faut cependant reconnaître que l'ouvrage de Phillips et Williams est un jalon moderne et certainement enrichissant pour tout enseignant de chimie inorganique. Il apporte sans conteste des développements importants et ignorés dans les cours classiques parus en France. Il devrait donc avoir un effet promoteur auprès des enseignants. Les étudiants des C 3 de la maîtrise de chimie pourront y trouver des essais comparatifs et explicatifs qui sont loin d'être rebutants comme le fut la chimie minérale descriptive d'autrefois.

J. M. Bregeault.

Fortschritte der Chemischen Forschung (Topics in current chemistry),
par F. Boschke,
Nonaqueous chemistry, 1972, Vol. 27; 187 p.; US \$ 15.

Ce nouveau fascicule des Fortschritte, sensiblement plus volumineux que la moyenne de ceux qui l'ont précédé, comporte trois contributions, toutes en anglais, et

d'importance comparable, dont les deux premières correspondent à deux aspects classiques bien dans l'esprit du titre choisi tandis que le troisième porte sur l'effet des solvants (non-aqueux) en R.M.N.

Tout d'abord, B. Kratochvil (Université d'Alberta) et H. L. Yeager (Université de Calgary) font le point sur la *conductivité des électrolytes* en milieu organique, en 58 pages dont 30 consacrées à une tabulation des données les plus significatives de la littérature. La description des techniques expérimentales et du traitement des données n'en est pas moins faite avec soin ainsi que la discussion des corrélations entre les comportements d'un même électrolyte dans divers milieux. On notera cependant que le propos des auteurs se borne exclusivement aux milieux purs à l'exclusion de tout mélange de solvants, cas dont l'interprétation est plus délicate. Pour sa part, V. Gutmann (Technische Hochschule de Vienne) traite, essentiellement, en 57 pages (*Équilibres ioniques et redox dans les solvants donneurs d'électrons*) de l'ionisation des composés covalents et de la formation de complexes halogénés ou pseudo-halogénés qui l'accompagne souvent. La discussion est précédée d'une description détaillée des processus élémentaires d'ionisation et de complexation et de l'estimation des propriétés de donneur-accepteur (dur ou mou) telles que les données classiques (thermodynamiques et diélectriques) et spectroscopiques (R.M.N. en particulier) le permettent. L'auteur en retient principalement la notion de pouvoir donneur (défini par convention par rapport à $SbCl_5$) dont il montre qu'elle fournit un guide utile (bien que non exclusif) pour rendre compte d'une manière rationnelle des autocomplexations, de la substitution de solvants, de la solvation des ions métalliques ou des équilibres redox en milieu non aqueux. Le dernier chapitre de S. L. Smith (Université du Kentucky) comporte une discussion détaillée (71 pages) des effets de solvant sur les couplages observés en R.M.N. (des revues récentes ayant été consacrées aux effets de solvant sur les déplacements chimiques). Les observations correspondantes, éparses dans la littérature, sont ainsi rassemblées pour la première fois par type de liaison ($^{13}C-H$, $^{13}C-F$, $^{29}Si-F$, $^{31}P-H$, etc.) et leur interprétation structurale (interactions soluté-solvant, modifications d'équilibres conformationnels, etc.) proposée. Le point peut ainsi être fait, à titre provisoire, sur les mécanismes sous-jacents, parmi lesquels le champ de réaction semble dominer.
G. Mavel.

Instrumental analysis of cotton cellulose and modified cotton cellulose,
par T. O'Connor,
publié par Marcel Dekker, Inc. New York, 1972, 490 p.,
\$ 29.50.

Bien que les produits textiles dérivés de la cellulose n'occupent désormais qu'un rôle modeste (tout au moins sur le plan de la recherche scientifique) par rapport aux polymères de synthèse, il apparaît que l'amélioration de leurs propriétés (infroissabilité, caractère anti-salissure, etc.) exige une meilleure connaissance de leurs propriétés structurales et, en particulier, de leur topochimie, questions certes complexes dans des matériaux naturels tels que ceux-là. C'est ce qui a poussé R. T. O'Connor et une dizaine de collaborateurs (pour la plupart, comme lui-même, du Southern Regional Research Laboratory, U.S. Dpt. of Agriculture, de New Orleans) à rédiger ce nouvel ouvrage de la « Fiber Science Series », en insistant sur les techniques les plus évoluées d'analyse structurale. Les différents chapitres présentent donc les techniques correspondantes, d'une manière assez

sommaire, mais en illustrant chacune d'elles par des exemples tirés de l'expérience des auteurs (spectres U.V. des agents d'ensimage du coton, analyse par fluorescence X d'un coton traité, analyse des spectres I.R. de la cellulose I et de la cellulose II, avec et sans deutération, etc.). On trouve ainsi successivement par R. T. O'Connor *l'analyse élémentaire* (émission électronique, absorption atomique...), par C. Y. Liang *la spectroscopie infra-rouge* pour l'étude de la cellulose elle-même (en particulier pour l'étude des phases cristallines), par M. L. Rollins et I. V. de Gruy *la microscopie optique* et par M. L. Rollins, A.-M. Cannizaro et W. R. Goynes *la microscopie électronique*. Ces deux derniers chapitres sont les plus développés (180 pages à eux deux) et sans doute les plus directement utilisables par le lecteur par la profusion des données techniques (sur les méthodes de préparation des échantillons, les colorants, les techniques telles que l'autoradiographie, la microscopie à balayage, etc.) et des micrographies représentatives d'une qualité excellente provenant des laboratoires de la Nouvelle-Orléans. Le chapitre suivant de P. K. Chatterjee et R. F. Schwenker porte sur l'ensemble des méthodes physico-chimiques d'étude de *l'oxydation*, de *la dégradation* et de *la pyrolyse* de la cellulose (chromatographie gazeuse, sur papier, en couche mince, spectrographie de masse, analyse thermogravimétrique et D.T.A., T.B.A., etc.). Ceux de V. W. Tripp et C. M. Conrad d'une part, de R. A. Pittman et V. W. Tripp de l'autre, sont par contre consacrés à une seule technique chacun, respectivement *la diffraction des rayons X* et *la R.M.N. à basse résolution*. Le premier décrit en détail les méthodes d'étude des fibres et d'estimation de leur cristallinité et fournit un bon nombre de diagrammes typiques des celluloses I, II, III et IV et des dérivés; le second montre la sensibilité de la R.M.N. aux interactions entre l'eau (ou tout autre agent gonflant) et la cellulose et cite un certain nombre d'applications encore inexplorées comme l'étude par résonance du fluor ou du phosphore de celluloses traités par des agents hydrophobes ou protecteurs contre l'inflammation. Par contre rien n'est dit sur les possibilités d'étude par R.M.N. à haute résolution par suite de la sensibilité très réduite de la méthode du fait du manque de solvants convenables (la littérature contient cependant déjà des travaux en ce sens qui ne sont pas cités ici). Le dernier chapitre, de R. T. O'Connor, revient sur l'utilisation de *la spectroscopie infra-rouge* pour l'analyse des mélanges à base de coton (de diverses provenances ou comprenant des fibres synthétiques) et pour l'identification des celluloses modifiées et greffées. Un grand nombre de spectres, relativement anciens (le plus souvent du type Infracord) illustre le propos, d'une manière très claire montrant l'intérêt de la technique, même si l'on ne dispose pas d'équipement très raffiné.

On le voit, cet ouvrage (dont la bibliographie est généralement très fournie mais, dans certains chapitres, arrêtée aux années 50) est susceptible d'attirer l'attention des spécialistes de la cellulose et des pâtes ainsi que ceux des textiles naturels et des papiers sur la variété des moyens à leur disposition pour une meilleure connaissance des matériaux qu'ils traitent et étudient.
G. Mavel.

Methods in free-radical chemistry, Vol. 3,
par E. S. Huyser,
publié par Marcel Dekker, New York, 1972, 272 p., \$ 15.50.

Cet ouvrage, le troisième de la collection, a été rédigé par de jeunes chercheurs spécialistes de la chimie radicalaire.

Il comporte trois chapitres :

Le premier, qui est d'ailleurs de loin le plus important, a été rédigé par H. G. Gilde. Il traite de l'obtention de radicaux par électrolyse et de leurs réactions ultérieures; en particulier, les réactions de duplication (symétriques ou non) sont largement développées. La bibliographie a été passée en revue systématiquement, ce qui ne permet pas bien de dégager les idées générales et rend le texte un peu confus. Un bref aperçu des réactions secondaires (réarrangements divers) complète l'article qui s'achève par une brève partie expérimentale, plus destinée à donner un aperçu des techniques utilisées qu'à fournir des modes opératoires détaillés.

Le deuxième chapitre traite des réductions partielles des cations aromatiques par fixation d'un seul électron. Il a été rédigé par M. Siskin. Il se divise en deux parties : réductions chimiques (souvent effectuées par les métaux) des cations cyclopropénium, tropylium, pyrilium, pyridinium, etc... et réductions électrochimiques de ces mêmes cations. Les réactions conduisent, bien entendu, à des produits de duplication.

Enfin, le dernier chapitre rédigé par N. C. Deno traite, en une vingtaine de pages, des chlorations radicalaires effectuées par l'intermédiaire de cations-radicaux azotés, c'est-à-dire, en fait, des réactions des amines N-halogénées. Il étudie successivement les halogénations intramoléculaires (réaction de Hoffman-Löffler) qui conduisent à des hétérocycles azotés, et les halogénations intermoléculaires (travaux de Miscini) appliquées aux esters, éthers, alcools, etc... Ce chapitre est intéressant car il permet d'avoir une bonne vue d'ensemble des propriétés de ces amines.

En résumé, cet ouvrage traite de sujets tout à fait d'actualité, mais la présentation et surtout l'excès de compilation le rendent souvent difficile à exploiter.
M. Larchevêque.

Organic chemistry problems (seconde édition),
par Harpp-Chan,
publié par Addison Wesley, Londres, 1972, 385 p.,
£ 2.10.

Les « problèmes de chimie organique » des Professeurs J. D. Roberts et M. C. Caserio, livre édité peu après le cours de chimie organique des mêmes auteurs, a eu le succès qu'il méritait. La seconde édition paraît maintenant.

L'esprit est le même que dans la première édition mais la plupart des problèmes ont été renouvelés. Les sujets essentiels font l'objet de problèmes ou plutôt d'exercices : structure, stéréochimie, mécanismes, synthèses et spectroscopies. Les auteurs ont introduit des sujets nouveaux concernant la pollution, les médicaments et la biochimie moléculaire. Certains problèmes ont été directement tirés de travaux de recherches très récents.

Les énoncés sont proposés dans un cadre d'une trentaine de chapitres, chacun d'eux étant précédé d'un bref résumé et de quelques tableaux de nombres. Toutes les solutions sont réunies dans la seconde partie du livre. Celles-ci sont développées assez largement.

Cet ouvrage permet aux étudiants de langue anglaise de vérifier et d'approfondir leur connaissance d'une manière extrêmement logique et intéressante. L'ouvrage mérite la lecture des étudiants possédant

suffisamment bien la langue anglaise et naturellement de tous les enseignants. Il est très complet et bien fait à tout point de vue en particulier très progressif. On remarquera que les quelques ouvrages français sur le même sujet parus dans les dix dernières années supportent parfaitement bien la comparaison.
M. Durand.

The chemistry of acyl halides,

par S. Patai,

publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1972, 547 p., £ 11.50.

La collection « La chimie des groupes fonctionnels » constitue maintenant un ouvrage de base dans les bibliothèques des laboratoires de chimie organique à cause de l'importance des sujets traités et aussi de l'interdisciplinarité des travaux. Il convient d'insister malgré tout sur les différents aspects du groupe fonctionnel étudié. En effet, on rencontre dans ces livres aussi bien de la chimie théorique que de la biochimie. Par ailleurs, l'étude n'est pas limitée aux propriétés intrinsèques de groupe lui-même mais elle s'étend à l'influence du groupe sur les molécules entières.

L'étude consacrée au groupe halogénures d'acide comporte 13 chapitres occupant quelque 500 pages, chacun d'eux rédigé par un ou plusieurs spécialistes et rassemblés sous la direction du professeur Patai.

- 1) Aspect général et théorique par M. Simonetta et P. Beltrame.
- 2) Préparation des halogénures d'acides par M. F. Ansell.
- 3) Détection, détermination et caractérisation par H. Weiler-Feilchenfeld.
- 4) Comportement acide-base et formations de complexe par D. P. N. Satchell et R. S. Satchell.
- 5) Effets d'orientation et d'activation du groupe — CO — X par P. H. Gore.
- 6) Mécanismes de substitution du groupe — CO — X par A. Kivinen.
- 7) Réduction par O. H. Wheeler.
- 8) Réarrangements faisant intervenir le groupe — CO — X par D. V. Banthorpe et B. V. Smith.
- 9) Photochimie et chimie radicalaire du groupe — CO — X par U. Schmidt et H. Egger.
- 10) Réactions biologiques du groupe — CO — X par S. Cohen.
- 11) Chimie du groupe — CS — X par K. T. Potts and C. Sapino.
- 12) Chloroformiates et composés apparentés par D. N. Kevill.
- 13) Chimie du groupe — CO — OX par D. D. Tanner et N. J. Bunce.

Cette simple énumération permet d'apprécier l'intérêt de l'ouvrage recouvrant pratiquement tout ce qui concerne les halogénures d'acides... L'index des auteurs et celui des sujets reprennent tous les auteurs et les sujets cités dans les 13 chapitres. On peut regretter comme le fait le Professeur Patai dans sa préface que trois autres chapitres n'aient pu se concrétiser, il s'agissait en effet de :

décarbonylation et fragmentation,
synthèses et utilisation d'halogénures d'acides marqués aux isotopes,
utilisations synthétiques du groupe — CO — X
Malgré cette légère déception, cet ouvrage est vraiment indispensable aux recherches et travaux s'intéressant aux halogénures d'acide. Il est utile à tous les chimistes comme base de documentation.
Y. Leroux.

Annual survey of photochemistry. Volume 3 : survey of 1969 literature,

par N. J. Turro, G. S. Hammond, J. F. Endicott, J. C. Dalton, T. L. Kelly, J. E. Leonard, D. R. Morton et D. M. Pond,
publié par John Wiley et Sons, Chichester, 1971, 382 p., £ 11,10.

Cet ouvrage, le troisième de la série « Annual survey of photochemistry » concerne les publications de photochimie parues en 1969. En raison de l'intérêt croissant suscité par cette discipline, les résultats en ce domaine se multiplient chaque année et la parution de tels ouvrages bibliographiques est de plus en plus utile.

Ce livre comporte trois parties. La première, par N. J. Turro, D. M. Pond, D. R. Morton et J. C. Dalton (211 pages, 1 071 références) est une revue des réactions photochimiques organiques, appliquées notamment à la synthèse. Elle traite, en cinq chapitres, les réactions, classées par complexité croissante, des hydrocarbures acycliques et aromatiques, des dérivés carbonylés et dicarbonylés et des composés azotés. Les nombreux schémas facilitent la compréhension des réactions faisant souvent intervenir des molécules complexes.

La deuxième partie, par J. E. Leonard et G. S. Hammond (107 pages, 1 052 références) intéressera plus particulièrement les spectroscopistes. Elle se subdivise en trois chapitres. Le premier concerne la formation des états électroniques excités, le deuxième leurs propriétés et le troisième leurs modes de désactivation.

Les auteurs ont présenté les résultats relatifs à ces sujets sous forme de tableaux donnant la liste des composés étudiés tant du point de vue théorique qu'expérimental. Ceci permettra aux physico-chimistes intéressés par ces questions de se référer rapidement aux articles originaux. Les références couvrent, dans leur grande majorité, les années 1968 et 1969.

La troisième partie par J. F. Endicott et T. Kelly, beaucoup plus restreinte (10 pages, 68 références), concerne la photochimie des complexes de coordination.

Ce livre représente un travail bibliographique très important et permet de connaître rapidement tous les travaux réalisés en 1969 dans le domaine de la photochimie organique.

B. Decock.

Basic organic chemistry. Part 4,

par J. M. Tedder, A. Nechvatal, A. W. Murray et J. Carnduff,
publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1972, 528 p., £ 4,75.

Ce livre est le quatrième d'un ensemble destiné à l'enseignement de la chimie en Grande-Bretagne. Les trois premiers tomes ont permis aux auteurs d'exposer les théories importantes et de montrer comment de nombreux réactions, présentées par des classes différentes de composés organiques, peuvent entrer dans un même schéma réactionnel.

Ce quatrième tome expose comment les idées développées au cours des 3 premiers tomes peuvent être appliquées à la chimie des produits naturels. La connaissance que nous avons maintenant de la biosynthèse suffit pour comprendre les voies de synthèse les plus importantes de la plupart des produits naturels. Ce volume permet à l'étudiant de se faire une idée d'ensemble de la chimie des produits naturels et associe les différentes classes de composés vis-à-vis les uns des autres et en relation avec les processus biochimiques de la nature.

Le premier chapitre traite de la chimie des produits

naturels, en général, explique succinctement la nature des réactions de biosynthèse et le rôle du groupe phosphate en biosynthèse. Les chapitres suivants 2 à 9 traitent chaque classe de composés en détail à savoir les sucres, les composés dérivés de l'acide shikimique, les composés dérivés des acétates (acides gras, prostaglandines, etc...), les terpènes, les aminoacides et les protéines, les alcaloïdes, les acides nucléiques et les pigments de la série du pyrrole.

Chaque chapitre contient une bibliographie renvoyant aux traités spécialisés sur chaque question étudiée. Quelques problèmes, dont les solutions résumées, sont trouvées en fin d'ouvrage, précèdent l'index alphabétique.

L'ensemble représente un très beau livre, qui a le mérite d'exposer sous une forme relativement condensée, sans toutefois devenir un « digest », la chimie des produits naturels. Il ne fait aucun doute que ce livre intéressera au premier chef les enseignants et les étudiants mais aussi les chimistes organiciens pour lesquels les produits naturels ne constituent pas le sujet de recherche de tous les jours.

Y. Leroux.

Actualités de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique, 21^e série, publiées, sous la direction de J. A. Gautier, P. Malangeau et F. Pellerin, par Masson, Paris, 1972, 186 p., 98 F.

Le présent ouvrage, vingt-et-unième de la série, comprend six articles.

Polarographie à courant alternatif surimposé; applications à l'étude de l'élimination et des bilans métaboliques de certains médicaments, par A. Bieder. Cet article de 26 pages comporte un rappel des bases théoriques de la polarographie à courant alternatif surimposé avec l'étude des processus de réactions dues à l'électrode et des réactions de déplacement. Il montre les avantages de cette méthode pour résoudre des problèmes métaboliques; elle peut servir de base à de nouvelles applications de la polarographie à l'étude du métabolisme et de l'élimination des médicaments.

Quelques applications de la chromatographie sur plaques au contrôle des formes pharmaceutiques, par P. Fabre. La chromatographie sur couches minces s'est imposée par sa simplicité et sa rapidité d'exécution dans le domaine du contrôle des produits pharmaceutiques. Dans la présente mise au point, l'auteur s'attache à formuler des remarques et observations sur la pratique de la chromatographie sur couches minces et à décrire des méthodes d'application pratique à l'identification des principes actifs et des excipients, et à la recherche des impuretés. Il indique en particulier les moyens de pallier la gêne que constituent ces excipients.

Action oxydante du vanadium pentavalent sur les composés hydroxylés et carbonylés, par P. Malangeau et M. Guernet.

Le pentoxyde de vanadium en milieu acide fort est un oxydant dont l'action peut être rapprochée de celle de l'acide périodique. Après une étude du potentiel redox du pentoxyde de vanadium en milieu acide (pH et nature de l'acide), les auteurs passent en revue divers types d'oxydation vanadique empruntés pour une part à leurs travaux personnels : cétones, alcools, glycols, etc... En particulier, l'oxydation des groupements cétoniques et carboxyliques permet d'envisager les applications analytiques.

L'analyse des résidus de pesticides: étude des résultats de la méthode d'analyse multiple de recherche dans les aliments par chromatographie en phase gazeuse, par R. Mestres.

Dans cet article d'actualité, l'auteur décrit l'analyse multiple des pesticides par chromatographie en phase gazeuse complétée par le dosage enzymatique anticholinestérasique et par des contrôles particuliers choisis en fonction de la nature de l'échantillon examiné. L'interprétation des bilans dressés en France et à l'étranger compare les moyennes générales de teneur en pesticides aux normes de sécurité. Cet article bien documenté comporte en annexe la description des techniques utilisées par l'auteur et ses collaborateurs pour la recherche des résidus de pesticides dans des aliments variés.

Chromatographie sélective de substances moléculaires par formation de complexes ioniques dans le support, principalement une résine échangeuse d'ions, par M. Doury, C. Poitrenaud et B. Trémillon.

La séparation de molécules organiques connaît de nouvelles solutions grâce à l'emploi de techniques fondées sur l'échange de coordinats; ce procédé met en jeu au sein d'un support chromatographique des réactions de complexation entre des molécules coordinantes et des accepteurs fixés préalablement dans le support. Les auteurs décrivent dans une première partie les bases théoriques de cette technique puis les modes de fixation des coordinats: coordination directe, fixation sur cation métallique avec libération d'un proton, formation de combinaisons diverses. Ils passent en revue dans la deuxième partie les différents supports. Et la troisième partie est consacrée à la description d'exemples variés de séparations analytiques (amines, bases puriques et pyrimidiques, nucléosides, glycols, lipides, etc...).

Application de la résonance magnétique nucléaire « large bande » à l'analyse des corps gras, par J. P. Wolff.

L'utilisation d'appareils de R.M.N. simplifiés permet de doser les liquides hydrogénés, contenus dans les solides, quelle que soit la nature chimique de ces derniers. L'auteur, spécialiste de l'analyse des corps gras, a appliqué ce procédé au dosage des huiles dans les graisses oléagineuses; les résultats obtenus sont exposés et discutés. Ce procédé est également applicable à la détermination de la teneur en solides des corps gras plastiques et à l'étude des propriétés physiques.

Un index analytique détaillé des auteurs et des sujets traités dans les vingt premières séries de la collection complète l'ouvrage.

En résumé, celui-ci expose un certain nombre de méthodes d'analyses récentes mais très spécialisées et insiste beaucoup sur leur utilisation pratique. Il est donc réservé aux laboratoires directement intéressés par de tels problèmes.

M. Larchevêque.

M.T.P. International review of science. Physical chemistry; Series one, par A. D. Buckingham, publié par Butterworths, University Park Press, Londres 1972, £ 10,00 le volume.

M.T.P. international review of science veut être une nouvelle présentation de mises au point dans différents domaines scientifiques; la chimie se trouve être le premier. Cette collection doit voir paraître une nouvelle série tous les 2 ou 3 ans. La première série concerne des travaux publiés entre 1967 et 1971. La chimie a ainsi été divisée en 3 parties: Physical chemistry (13 volumes),

Inorganic chemistry (10 volumes), Organic chemistry (10 volumes), un volume index supplémentaire est prévu pour chacune de ces 3 parties. Un Rédacteur en Chef est à la tête de chacune d'elles tandis que chaque volume qui contient de 8 à 10 articles est dirigé par un Rédacteur particulier.

Les 3 volumes que j'ai eus à analyser appartiennent à la première partie : Physical Chemistry, édité sous la direction de A. D. Buckingham. Cette première section comprend la chimie physique, la cristallographie et la chimie analytique. Bien que le plan d'étude ne soit pas absolument conventionnel, il essaye de refléter le courant de la pensée actuelle.

Theoretical Chemistry. Vol. 1, par W. B. Brown, 295 p.

Ce volume contient 8 articles :

Structure électronique de l'atome par J. I. Musher.

Calcul des états énergétiques des molécules diatomiques par A. C. Wahl.

Théorie des orbitales moléculaires des molécules organiques par L. Radom et J. A. Pople.

Forces intermoléculaires par P. R. Certain et L. W. Bruch.

Propriétés moléculaires par W. N. Lipscomb.

Thermodynamique statistique des liquides par D. D. Fitts.

Collisions moléculaires et réactivité par R. D. Levine.

Théorie des transferts et application à l'hydrodynamique par A. R. Allnatt et L. A. Rowley.

Cet ouvrage a été volontairement restreint à certains sujets importants, le rédacteur responsable du volume W. B. Brown souligne, dans sa préface, qu'il a été obligé de faire un choix, le lecteur pouvant ne pas être du même avis. Les grands thèmes abordés étant ainsi limités au calcul de l'énergie des atomes et des molécules dans l'état fondamental, à la mécanique statistique et aux forces interatomiques.

Magnetic resonance. Vol. 4, par C. A. McDowell, 365 p.

Contenant 10 articles, ce volume ne prétend pas être une mise au point sur l'ensemble des travaux sur la résonance magnétique. C. A. McDowell est d'ailleurs le premier à regretter d'avoir été obligé d'éliminer certains articles portant par exemple sur la R.M.N. de haute résolution dans les solides, sur les techniques de transformées de Fourier, etc... Ces articles doivent paraître dans la série à venir. Cette partie de la chimie physique étant en très grand progrès ces dernières années, il n'a pas été possible de faire figurer tous les travaux intéressants, et le choix qui a été fait peut toujours amener certaines critiques.

Relaxation du spin moléculaire dans les gaz par M. Bloom.

Étude R.M.N. des déplacements moléculaires dans les solides par P. S. Allen.

Application de la spectroscopie Mossbauer à la chimie et à la chimie physique par J. R. Sams.

Résonance quadropolaire par Hideaki Chihara et Nobuo Nakamura.

Relaxation de spin du carbone 13 par J. R. Lyerla Jr et D. M. Grant.

R.M.N. et R.P.E. dans les cristaux liquides par J. Bulthuis, C. W. Hilbers et C. MacLean.

Résonance électronique des radicaux libres gazeux par J. M. Brown.

Détection optique de la résonance magnétique dans les états triplets par A. L. Kwiram.

Étude R.P.E. des cristaux organiques irradiés par Machio Iwasaki.

Applications biologiques de la R.P.E. par J. R. Bolton et J. T. Warden.

Mass spectrometry. Vol. 5, par A. Maccoll, 300 p.

La spectrométrie de masse est la base de techniques d'analyse qualitative ou quantitative de composés purs ou de mélanges. Ce volume se limite à l'étude plus théorique du système gaz-ion, le processus d'ionisation est en général monomoléculaire sous de faibles pressions et 2 facteurs seulement sont alors à considérer : l'énergie pour produire ces ions et leur durée de vie. Ces deux aspects du problème sont développés dans les 8 chapitres de ce volume rédigés suivant un plan identique, c'est-à-dire : principe et théorie, applications en physique et en chimie, étude de quelques cas spéciaux et perspectives d'avenir.

Théorie de la spectrométrie de masse par A. L. Wahrhaftig.

Potentiel d'ionisation par J. D. Morrison.

Progrès récent en spectroscopie électronique (E.S.C.A., P.E.S., etc...) par C. E. Brion.

Champ d'ionisation par A. J. B. Robertson.

Ionisation chimique par F. H. Field.

Spectrométrie de masse I.C.R. par C. J. Drewery,

G. C. Goode et K. R. Jennings.

T.O.F.M.S. par R. L. Lehrle et J. E. Parker.

Ions métastables par J. L. Holmes et F. M. Benoit.

Dans toutes ces revues, les auteurs ne se contentent pas de transcrire une liste de publications, ils se livrent à une étude critique où leur opinion personnelle apparaît. L'impression générale que l'on a est la difficulté, voir l'impossibilité de couvrir entièrement un domaine. C'est d'ailleurs le regret général des rédacteurs que d'avoir été obligés de limiter le nombre des mises au point. On pourra toujours avancer que tel ou tel sujet aurait mérité de faire l'objet d'un chapitre dans l'un des volumes de cette série, mais d'autres séries paraîtront et il est à souhaiter que ces lacunes soient comblées. La qualité de chacune des revues n'est pas en cause chaque sujet semble avoir fait l'objet d'une compilation soignée.

L'intérêt de tels ouvrages de mises au point pour le chercheur est très grand car il lui permet un gain de travail appréciable dans sa recherche bibliographique dans le temps. On pourrait s'étonner de l'inflation apparente de ce type d'ouvrage en librairie actuellement, mais aucun ne pouvant être parfait, tant en présentation qu'en contenu, ils se complètent en définitive utilement. Le seul regret que l'on puisse exprimer est de voir le très petit nombre d'auteurs français qui travaillent à la rédaction de tels articles.

Par sa présentation soignée et claire et par la qualité des articles publiés, cette série mérite de figurer dans de nombreuses bibliothèques.

D. Bernard.

Metal-ammonia solutions,

par W. L. Jolly,

publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1972, 440 p., £ 8.85.

Le premier des livres de cette série des « Benchmark Papers » de chimie inorganique traite des solutions des métaux dans l'ammoniac liquide. Le comportement remarquable de ces solutions continue à intriguer les chercheurs bien que 2 000 articles au moins aient été déjà publiés à ce sujet.

Dans ce livre, le Pr W. Jolly a rassemblé 63 mémoires qui permettent au lecteur de suivre le développement des recherches dans ce domaine de 1864 à nos jours. La première partie groupe 22 articles consacrés plus particulièrement à l'étude des propriétés chimiques des solutions et à leur emploi en synthèse organique et

inorganique. Chacun d'eux est précédé d'un bref commentaire. On relève ainsi des mémoires de C. A. Kraus : Sur la formation de composés entre les métaux et l'ammoniac (1908), H. A. Laitinen et C. J. Nyman : Polarographie dans l'ammoniac liquide (1948), J. K. Thompson et J. Kleinberg : Oxydation du lithium et des métaux alcalinoterreux dans l'ammoniac liquide (1951), A. J. Birch et H. Smith : Réduction par les solutions métal-amine (1958), J. Jacobus et J. F. Eastham : Mécanisme de la réduction métal/ NH_3 des halogénures (1968), etc...

Dans la deuxième partie du volume sont abordées les propriétés physiques des solutions métal/ammoniac : 41 mémoires ont été sélectionnés par l'auteur. Ainsi : G. E. Gibson et W. L. Argo : Le spectre d'absorption des solutions bleues de sodium et magnésium dans l'ammoniac liquide (1916), C. A. Kraus : La conductance des métaux alcalins dans l'ammoniac liquide (1921), J. C. Warf et W. L. Korst : Solutions de l'euporium et de l'ytterbium dans NH_3 liquide (1956), E. Arnold et A. Patterson : Processus électroniques dans les solutions de métaux alcalins dans NH_3 liquide (1964), N. Mammano et L. V. Coulter : Propriétés thermiques de la lithium tétraminé solide (1967), A. Demortier et G. Lepoutre : Constantes d'association dans les solutions diluées métal-ammoniac (1969), J. L. Dye, M. G. Debacker et V. A. Nicely : Solubilisation des métaux alcalins dans le T.H.F. et l'éther diéthylique par l'emploi d'un polyéther cyclique (1970)...

Ces 63 tirés à part donnent au lecteur une bonne vue d'ensemble des travaux effectués et les références forment un début de bibliographie utile au chercheur qui aborde ce domaine. Il est d'ailleurs intéressant de signaler que l'index des auteurs regroupe les noms de tous les auteurs cités dans les références.

T. Cuvigny.

The aromatic sextet,

par E. Clar,

publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1972, 128 p., £ 1.50.

Ce petit livre présente une mise au point sur le concept d'aromaticité, en général et d'une façon plus précise sur le sextet aromatique. La présentation ne fait en aucun cas appel à de savants calculs mathématiques et les arguments présentés sont soutenus par une logique chimique simple. Ce livre fait le point grâce à l'utilisation des techniques spectroscopiques et des synthèses sur la validité des représentations de l'aromaticité, selon Kekulé et Robinson.

Il donne en même temps au chimiste un exemple de l'utilisation de la méthode scientifique dans l'exploration d'un concept chimique fondamental et montre comment plusieurs techniques expérimentales peuvent se combiner pour donner des approches complémentaires à un problème unique. En conclusion, ce livre s'adresse en premier lieu aux spécialistes de la chimie aromatique et plus spécialement à ceux qui sont intéressés par les problèmes que posent les dérivés du starphène, du bisanthène, de l'anthanthrène, du benzoperylène, etc...

Y. Leroux.

Carbon-13 NMR spectra,

par Leroy, F. Johnson et W. C. Jankowski,

publié par John Wiley, Chichester, 1972, £ 11.25.

Devant l'intérêt croissant de la R.M.N. du carbone 13 depuis que l'obtention de spectres peut être réalisée de manière presque routinière, la Société Varian a choisi ce moment pour publier ce premier catalogue.

Nous avons, dans ce très bel ouvrage, un atlas de 500 spectres R.M.N. du carbone 13. Ce livre a été préparé par des spécialistes de la Société Varian et les auteurs ont employé pratiquement le même mode de codage que celui utilisé dans les catalogues de spectres R.M.N. du proton bien connus des chimistes (High resolution N.M.R. spectra catalog, vols. 1 et 2, Varian Assoc. 1962, 1963). Il est évident que cet atlas de spectres, très bien présenté, comble une lacune et que ce livre aura, j'en suis sûr, un succès au moins identique aux précédents.

Y. Leroux.

Infrarot-Strukturanalyse,

par Horst Weitkamp et Ruth Barth,

publié par Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972, 84 p., DM 7,80.

Cette monographie consacrée à l'analyse infrarouge présente un schéma d'interprétation permettant d'obtenir la structure du composé à partir de son spectre.

S'inspirant des méthodes employées pour la détermination des plantes, les auteurs atteignent les structures recherchées grâce à une suite de conclusions « oui-non » qui limitent peu à peu les possibilités. De nombreuses figures de bandes typiques facilitent cette recherche et une dizaine d'exemples variés illustrent la méthode proposée.

Ce petit livre clair et concis rendra service au débutant en spectrographie infrarouge. Il lui apprendra à établir rapidement la structure d'un composé. Ce sera une bonne initiation au travail d'interprétation des spectres.

Th. Cuvigny.

Médicaments organiques de synthèse. Vol. V,

par G. Valette,

publié par Masson, Paris, 1972, 280 p., 165 F.

Cet ouvrage est le cinquième d'une collection due au travail commun d'universitaires et de chercheurs industriels.

Elle se propose d'offrir au lecteur quelques exemples d'études de médicaments de synthèse. Il en existe actuellement une telle variété qu'il est difficile de tous les examiner. Les auteurs ont donc fait un choix basé sur les particularités de leur mode de préparation et sur l'intérêt des propriétés physico-chimiques et pharmacodynamiques.

Cet ouvrage est divisé en deux parties :

La première partie traite des médicaments suivants :

furosémide, acide éthacrynique, glafénine, hydrochlorothiazide, péthidine. Elle comprend pour chacun de ces produits un bref historique, suivi d'un exposé des grandes méthodes de synthèse et d'un certain nombre de notes. Celles-ci contiennent suivant les cas des remarques pratiques concernant les synthèses ou le mécanisme des réactions et traitent également des effets du médicament sur l'animal et sur l'homme.

La deuxième partie présente, sous forme de monographies, des exposés détaillés concernant quelques-uns des principaux groupes d'agents thérapeutiques de synthèse. Pour chacun d'entre eux, on trouve développés :
les principes de l'étude expérimentale ;
les données pharmacologiques ;
la description des représentants caractéristiques de ces groupes et leurs usages.

L'ouvrage se termine par une table des structures chimiques des différents médicaments.

En résumé, la première partie intéresse plus le chimiste alors que la deuxième s'adresse plus particulièrement au praticien.

Cet ouvrage est très clair et très documenté mais cette collection présente le risque d'être assez vite démodée, en raison des progrès incessants enregistrés dans ce domaine. Par ailleurs son prix élevé, pour un ouvrage relativement court, risque d'en limiter la diffusion.
M. Larchevêque.

Water and aqueous solutions: structure, thermodynamics, and transport processes,
par R. A. Horne,
publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1972, 837 p.,
£ 15.00.

Familière et pleine de mystère, l'eau est à la base de la vie terrestre. L'étude des solutions aqueuses a toujours occupé une grande place dans la recherche scientifique; ce volume regroupe 19 articles traitant de leur structure et de leurs propriétés chimiques, physiques et biologiques.

Sous son apparente simplicité chimique, l'eau présente une très grande complexité structurale et physique tant sous forme liquide que solide. C'est pourquoi les trois premiers chapitres consacrés à la glace (ou plutôt aux différentes structures de la glace) et à ses propriétés physiques sont nécessaires à la compréhension des chapitres suivants, qui abordent les problèmes du milieu liquide.

Le quatrième chapitre, qui traite des solvants non aqueux et le cinquième chapitre qui comporte une étude des sels fondus permettent de mettre en évidence les propriétés particulières de l'eau en tant que solvant. Ces considérations sont appliquées dans les deux chapitres suivants à l'étude de l'eau de mer et du milieu biologique.

La deuxième partie de cet ouvrage traite des problèmes de chimie physique: théorie structurale de l'eau en phase liquide et thermodynamique des solutions aqueuses. Les essais d'applications de la mécanique statistique à l'eau dans l'état liquide font l'objet d'un chapitre où les difficultés rencontrées et les raisons d'espérer sont clairement expliquées. Les modèles continus et discontinus qui sont proposés pour expliquer la structure liquide sont discutés en 2 chapitres. Les modèles qui sont ainsi proposés forment une toile de fond remarquable pour l'étude de la thermodynamique des solutions aqueuses de solutés non polaires ou d'électrolytes, des propriétés molaires partielles, de

l'hydratation des ions et des macromolécules, des solutions aqueuses des sels d'ammonium. Les 3 derniers chapitres, introduits à partir de l'analyse de la viscosité, traitent des phénomènes de transfert des sels en milieu aqueux; en particulier le dernier chapitre est consacré à ce phénomène, sous fortes pressions ou à hautes températures.

Ce volume répond à un besoin de mise à jour des connaissances sur le milieu aqueux. Il servira utilement d'ouvrage de base et de référence aux chercheurs qui étudient les problèmes relatifs à ce milieu tant dans les sciences physiques que dans les sciences naturelles.
D. Bernard.

Étude des transformations cristallines à haute température au-dessus de 2 000 K,
publié par le C.N.R.S., 15, quai Anatole-France,
75700 Paris (C.C.P. 9061-11); 488 p., broché, 149,80 F.

Ce livre renferme les 55 communications présentées au Colloque international d'Odeillo (27-30 septembre 1971). Ce volume cerne de façon complète le problème crucial dans les sciences des matériaux, des transformations cristallines à haute température. Il permet au lecteur de faire le point sur l'« état de l'art » des techniques expérimentales et sur l'avancement des recherches. L'analyse des phénomènes d'ordre-désordre, les problèmes de contrôle de la composition et de non stœchiométrie, l'examen des transformations cristallines proprement dites et des diagrammes de phases constituent les lignes principales d'étude et de réflexion.

Monographie des textiles chimiques,
par le Syndicat Français des Textiles Artificiels et Synthétiques,
publié par S.E.D.E.C., 55, rue de la Boétie, 75008 Paris,
60 p., 8,50 F.

La Commission technique du Syndicat Français des Textiles Artificiels et Synthétiques vient de réaliser un ouvrage destiné avant tout aux ingénieurs et techniciens de l'industrie textile, pour leur permettre de disposer rapidement d'informations complètes et pratiques sur les présentations, les propriétés physiques, chimiques, tinctoriales, mécaniques des fils et fibres chimiques commercialisés par les producteurs français.

Échos de la « Gesellschaft Deutscher Chemiker »

par Françoise Beer-Poitevin

1. Réception de presse de la « G.D.Ch. » (Francfort |M, le 9 mars 1973)

En guise d'introduction aux articles consacrés aux diverses manifestations organisées par des Sociétés chimiques dans les pays d'expression allemande (Allemagne Fédérale, Suisse, Autriche), on me permettra quelques réflexions sur les causes et les circonstances qui ont favorisé l'essor de la chimie en Allemagne, alors que la France et l'Angleterre la devançaient sur les plans de l'expérience industrielle, des capitaux et des matières premières, pour ne point parler de l'enseignement et de la recherche pure, et alors que l'histoire de la chimie s'illustre déjà autant de noms français, anglais, hollandais, suédois, russes, etc., que de noms allemands. Ces questions me sont d'ailleurs venues à l'esprit lors de l'Assemblée générale de la « Gesellschaft Deutscher Chemiker », à Karlsruhe, en septembre 1971, à la suite de l'audition des quatre conférences clôturant cette Assemblée, dont la dernière, prononcée par le Dr Wolfgang Fritsche avait pour thème : « Le chimiste de notre temps. » (L'Assemblée de Karlsruhe, puis la nomination du Dr W. Fritsche à la tête du Secrétariat Général de la « G.D.Ch. », ont été commentées dans le « Bulletin bimensuel de la Société Chimique de France », numéro de novembre 1971, pages 16 à 19, et numéro d'avril 1972, pages 48 et 49.)

En écoutant les conférences sur l'histoire de la chimie, prononcées le 16 septembre 1971, à l'Assemblée de Karlsruhe, j'ai cru trouver une explication à la précellence de la chimie allemande depuis un siècle. Ces conférences ont eu pour thèmes :

« Les chimistes de l'époque des fondateurs : du début du 19^e siècle à 1888 » (par O. P. Krätz, de Munich),

« Les chimistes de l'ère wilhelmine : de 1888 à 1914 » (par H. W. Schütt, de Hambourg),

« Les chimistes en temps de guerre et de paix : 1914-1945 » (par H. Ramstetter, de Hannover).

Ces exposés m'ont fait comprendre le rôle des grands industriels qui ont fondé les sociétés Bayer, BASF, etc., et dont les débuts n'étaient ni faciles ni encourageants. Peut-on, pour simplifier, parler d'un élément dynamique, d'un génie particulier qui ne devrait rien au calcul ni au hasard ? Les savants et les industriels allemands étaient connus pour leur proverbial sérieux, leur énergie têtue, leur persévérance, mais aussi pour leur puissance d'imagination...

Nous ne citerons, de ce dernier point de vue, que Kekulé dont la théorie du noyau benzénique hexagonal a permis aux chimistes d'imaginer des milliers de nouveaux composés et apporta la preuve que les raisonnements abstraits peuvent être fertiles en résultats pratiques considérables.

La chimie, peut-être plus que toute autre discipline, implique l'interpénétration de la science et de l'industrie, la symbiose des savants et des hommes d'affaires. Si, historiquement, la naissance de la chimie date de l'époque précédant la Révolution française, l'industrie chimique et son expansion coïncident avec la création de l'Empire allemand, qui offrit une sorte de « marché commun » aux fondateurs des grandes industries. Un exemple : en 1862, l'Allemagne n'était même pas représentée par une seule fabrique à l'Exposition internationale des colorants artificiels, à Londres, mais douze ans plus tard, sur toute la production en colorants à base de goudron fournie par les quatre pays : l'Allemagne, l'Angleterre, la France et la Suisse (chiffree à 53 millions de Marks), l'Allemagne représentait 30 millions, l'Angleterre 9 millions, et la France, comme la Suisse, chacune 7 millions. L'expansion sur le marché mondial a permis aux usines du Rhin et du Main d'atteindre plus de 88 % de la production mondiale, juste avant la guerre de 1914-1918.

L'anecdote suivante démontre où en étaient arrivés les industriels allemands : En 1915, en Angleterre, patrie de Perkin, le gouvernement avait commandé à la firme « Syndicate Publishing Co New-York », 100 000 pavillons pour la marine de guerre, sous la condition qu'ils seraient teints « avec les bonnes et solides teintures allemandes ». Les américains ayant fourni les pavillons teints « avec d'aussi bonnes et solides teintures américaines », car le blocus par les navires anglais, ne leur permettait pas d'obtenir des colorants allemands, l'envoi fut refusé et immédiatement retourné, ce qui causa un vrai scandale.

La chimie allemande ne doit pas tout aux « chasseurs de brevets » [« Gründer und Patentjäger », comme les appelait Emil Erlenmeyer (1825-1909)]. A l'école d'un Justus von Liebig (1803-1873), on se débarrassa d'anciens préjugés hostiles à la chimie, qui prétendaient que « ce n'est pas la tâche des universités de former des apothicaires, des savonniers, des brasseurs, des distillateurs, des teinturiers, des droguistes et des boutiquiers », et on édifia des Instituts modernes de chimie à Bonn, à Berlin, etc. Avec le développement de l'industrie chimique, avec l'accroissement de l'importance des chimistes dans l'État et dans l'économie, la formation des nouvelles générations de chimistes ne pouvait que gagner en intérêt.

Mais, si à l'époque wilhelmine, il y avait encore une certaine opposition et contradiction entre les études scientifiques désintéressées, et la pratique orientée vers l'industrie (5 % seulement des chimistes sortis des Universités se consacraient à des carrières scientifiques), la situation du « chimiste de notre temps » (titre de la conférence du Dr Fritsche, sur laquelle s'est achevée l'Assemblée de la G.D.Ch. à Karlsruhe, en 1971), répond aujourd'hui à des exigences qui sont conformes à l'état actuel de notre civilisation. Partant de l'enseignement conventionnel de la chimie en ce dernier quart de siècle, depuis la fin de la seconde guerre mondiale, le Dr Fritsche exposa ses idées sur la formation du chimiste, sur la nécessité d'une réforme des études telle qu'elle est proposée par la « G.D.Ch. », suivant les recommandations concernant l'enseignement de base. Il examina les problèmes de la désignation professionnelle du chimiste, des activités du chimiste dans l'industrie, dans les fonctions administratives et dans l'enseignement supérieur, à la suite d'une enquête sur le prestige du chimiste, la considération dont il jouit auprès de la population, la représentation et la communication des chimistes dans les sociétés nationales et internationales,

parmi lesquelles la « G.D.Ch. » joue un rôle de premier ordre. Le standing social du chimiste est de plus en plus discuté, et il est considéré plutôt sous des aspects négatifs. Mais chaque chimiste se doit d'être conscient de sa situation et de sa responsabilité à l'égard de la société. Ces pensées, complétées par celles que nous avons relatées dans le « Bulletin de la Société chimique de France » (Avril 1972), permettent de mieux comprendre les buts que poursuit le nouveau directeur du département de Littérature chimique de la « Gesellschaft Deutscher Chemiker », le Dr Helmut Grünewald, qui assume les fonctions de rédacteur en chef de la revue : « Angewandte Chemie » (une des publications de la « G.D.Ch. », avec « Chemie unserer Zeit » ; « Chemische Berichte » ; « Chemie-Ingenieur-Technik » ; etc.). Le Dr Helmut Grünewald, né en 1930 à Berlin, étudia la chimie et la biochimie à Bonn, à Freiburg en Brisgau, et à Cornell Medical College à New-York. Nous rendons compte plus loin du Colloque qu'il organisa le 15 mars 1973 à Bonn, et de son ouvrage intitulé « Schaltplan des Geistes » (une introduction à l'étude du système nerveux) où se trouvent réunies ses conférences données à la Télévision allemande, qui déjà ont valu à leur auteur l'approbation des spécialistes du monde entier.

La réception organisée par la « G.D.Ch. », dans les salons de son siège à Francfort/M., le 9 mars 1973, eut pour but de réunir, dans une cérémonie d'adieux, les représentants de la presse chimique qui voulurent rendre ainsi hommage au Baron Déès de Sterio, à l'occasion de son départ en retraite. Comme le signalèrent, au nom de la « G.D.Ch. », le Dr W. Fritsche et le Dr H. Grünewald, et au nom de la presse chimique, M. Helmut Seidel, rédacteur en chef adjoint de la revue « Chemische Industrie » et de la revue « Europa Chemie », le mérite du Baron Déès de Sterio est d'avoir développé le Bureau de presse de la « G.D.Ch. » de façon à lui donner une importance internationale. Les qualités diplomatiques et humaines du Baron Déès de Sterio, lui valurent, lors des congrès, des conférences de presse des grandes entreprises et organisations, les contacts les plus profitables au prestige de la « G.D.Ch. » dans de nombreux pays, et surtout dans les pays d'expression allemande. Responsable des relations avec tous les milieux intéressés la « G.D.Ch. », le Baron Déès de Sterio a inlassablement milité au service de la « Société des chimistes allemands » et a fait une œuvre des plus utiles pour faire connaître ses activités dans le monde chimique. Les manifestations dont nous avons rendu compte dans le « Bulletin de la Société chimique de France », devaient leur retentissement en grande partie à l'entrain et au savoir-faire du Baron Déès de Sterio. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de gratitude des amis de la « G.D.Ch. ».

2. Conférence de presse (Bonn, le 15 mars 1973)

Le Professeur Feodor Lynen, Prix Nobel de médecine 1964, et actuel Président de la « G.D.Ch. », inaugurant cette Conférence, rappela que la Société des Chimistes allemands se doit de plus en plus d'agir dans les domaines politiques et qu'il lui appartient de prendre position sur toutes les questions concernant les activités scientifiques, du fait de leurs répercussions sur la vie sociale et économique. C'est ainsi qu'elle s'attacha aux « Recommandations en vue de la réforme des études dans les Écoles scientifiques supérieures » formulées en 1966, en coopération avec, d'autres Sociétés chimiques. En automne 1971, elle publia, avec la Société Bunsen (Deutsche Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie) et la Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen) ses « Propositions en vue de l'étude de la chimie dans les facultés scientifiques » en s'autorisant du projet de loi cadre qui engage les organisations professionnelles à développer les projets de réforme. Les Sociétés chimiques

ont alors introduit dans leurs propositions des vues sur les champs d'activité et les perspectives professionnelles et elles ont conçu leurs contributions de façon qu'elles puissent être réalisées dans un proche avenir. Ces propositions ont reçu le meilleur accueil et la « Conférence des Recteurs allemands » (Westdeutsche Rektorenkonferenz) les estima si justes qu'elle constitua un Groupe de travail pour préparer la réforme des études dans ce sens. Mais une réforme des études ne peut être utilement préparée sans l'existence des bases universitaires nécessaires. Consciente de sa responsabilité en tant qu'organisation scientifique, ainsi que de ses devoirs à l'égard de ses membres, la « G.D.Ch. » a préparé une « Étude sur la situation dans les universités de la République Fédérale allemande après l'introduction des nouvelles lois dans les Écoles supérieures des diverses provinces, en prenant pour base la Chimie ».

L'Étude en question, est l'œuvre du Dr Helmut Grünewald, Directeur du Département de littérature chimique de la « G.D.Ch. » (présenté, dans le compte rendu de la Réception de presse, de Francfort/M.). Imprimée en trois couleurs : en bleu pour les rubriques relatives à la « Situation », en rouge pour celles des « Recommandations » et en noir pour celles des « Commentaires » et « Documents », cette étude forme une plaquette, de format 21 × 29,5 cm, comportant 20 pages. Elle est un modèle de présentation synthétique et synoptique, et nous aimerions pouvoir la présenter en détail à l'occasion. Aujourd'hui, nous limiterons notre compte rendu de la Conférence de presse, qui a réuni à Bonn les meilleurs journalistes scientifiques des pays d'expression allemande, à trois thèmes : celui des insuffisances des lois universitaires des « Länder »; celui des difficultés dans lesquelles se débattent les Universités du fait de « l'autogestion »; enfin celui de la situation des Écoles supérieures scientifiques à la suite des nouvelles lois universitaires, et des leçons qui découlent des expériences ainsi obtenues.

Comme le Dr Helmut Grünewald s'est plu à le rappeler en invoquant l'exemple historique de l'Université allemande de Prague (fondée en 1348 par Charles IV), le manque de précisions statutaires est pratiquement toujours source de litiges et de querelles : ainsi les mêmes maux ont accablé l'Université évoquée du fait que rien dans ses statuts ne précisait les droits et les devoirs des « magisters » et des « scholars », sauf que ces droits et ces devoirs devaient être analogues à ceux des deux illustres Universités de l'époque, celles de Bologne et de Paris.

De même, aujourd'hui, les nouvelles lois introduites dans les Universités des diverses provinces allemandes, sont source de multiples difficultés. Les décisions des commissions qui groupent des membres pour la plupart incompetents risquent de compromettre la recherche et l'enseignement. S'y ajoutent le gaspillage de temps que prennent les innombrables actes administratifs, et les carences financières, qui rendent précaire le cours des travaux.

C'est pourquoi la « G.D.Ch. » a dû s'occuper du recensement des insuffisances les plus flagrantes et formuler des recommandations afin d'y pallier.

L'« Étude » de la « G.D.Ch. » est envoyée aux personnalités politiques de la R.F.A. pour contribuer à l'information des législateurs qui auront à statuer sur ces problèmes. On y traite des questions concernant la liaison entre la recherche et l'enseignement, la réforme des études et des examens, les structures du corps enseignant, la promotion des diplômés, les organes ayant pouvoir de décision, la répartition des ressources et du personnel.

Le défaut d'une distinction nette entre les disciplines expérimentales et les sciences humaines, est une des raisons de l'imperfection et des insuffisances des nouvelles

lois universitaires. Les travaux de recherche se font dans des laboratoires, et ceux-ci sont bien plus onéreux que les travaux dans les bibliothèques et les séminaires. C'est pourquoi les structures administratives inefficaces, les compétences et les responsabilités mal définies, si elles sont néfastes n'importe où et dans les sciences expérimentales comme dans les sciences humaines, sont particulièrement désastreuses dans les premières, en raison de leurs conséquences économiques dont les répercussions touchent les contribuables, puisque c'est l'État qui les paye. Le coût élevé de l'instrumentation, les dépenses immenses en personnel et moyens techniques, ne peuvent être soumis aux décisions de commissions dilettantes qui ne se soucient que d'une chose : ne pas outrepasser les règles paritaires. Les méthodes qui seraient ici nécessaires, seraient plutôt celles du « management » moderne. Dans le monde d'aujourd'hui, où l'expansion devrait être contrôlée afin de conserver et d'améliorer la « qualité de vie » et d'en faire bénéficier les peuples sous-développés, ces grandes tâches appartiennent à la science, donc aux institutions qui en assurent l'enseignement. Elles sont du devoir du législateur.

Les difficultés provenant de l'autogestion instituée par les nouvelles lois universitaires, sont cause de la détérioration des conditions qui règnent dans les universités. La « G.D.Ch. » s'efforce de déceler dans son « Étude » les causes du mal, et notamment la responsabilité des commissions paritaires, qui sont composées de membres de formation et de compétence inégales, qui se perdent en discussions oiseuses et interminables et ne peuvent prendre de décisions utiles.

En dénonçant les incongruités des organes nantis du pouvoir de décision, le Dr Helmut Grünewald cite en exemple, ce qui s'est passé, en douze temps à l'Université Technique de Berlin, à l'occasion de la vacance d'un poste de secrétaire :

1. La Direction de l'Institut propose la description du poste vacant et le texte d'une annonce.
 2. Le Conseil désigné soumet à un vote les points précédents, discute du choix du journal dans lequel doit être publiée l'annonce, et propose à la Présidence la déclaration de la vacance.
 3. L'administration et le Conseil du personnel examinent les documents et en décident la publication.
 4. Après expiration du délai de la publication, l'administration intéressée reçoit par voie usuelle les candidatures et les transmet à l'Institut.
 5. La Direction de l'Institut propose celle des candidates qui devrait être engagée, justifie les raisons de l'acceptation, explique les raisons du refus des autres candidates; enfin transmet le tout au Conseil intéressé.
 6. Ce dernier procède au vote et propose éventuellement à la Présidence l'engagement de la candidate.
 7. L'administration procède à l'examen des documents. Après l'accord du Conseil du personnel, l'administration peut donner son approbation à l'engagement.
 8. L'administration du service intéressé reçoit la communication et en informe l'Institut.
 9. L'Institut prend contact avec la candidate prévue, et finit par constater que celle-ci a depuis longtemps accepté un autre poste.
 10. On se renseigne pour savoir si la candidate suivante est encore disponible, etc.
 11. Et tout doit recommencer du 5. au 11.
 12. S'il n'y a pas de résultat positif, il faut recommencer du 1. au 11. Les procédures doivent être ainsi répétées jusqu'à ce qu'on trouve une candidate qui n'a pas encore été engagée ailleurs.
- Les procédés sont les mêmes pour l'engagement d'une candidate lorsque deux postes sont vacants, ou pour un poste d'apprenti. Ceci aboutit à l'engagement de candidats de second ordre, avec des pertes énormes de temps.

Il faut savoir grè à la « G.D.Ch. » d'avoir eu le courage de stigmatiser de telles pratiques.

La situation des universités allemandes, telle qu'elle ressort de « l'Étude de la G.D.Ch. » incite à réfléchir sur la formation scientifique que recevront les futures générations auxquelles il appartiendra d'apporter des solutions à de si nombreux problèmes. La question est de savoir si les Universités seront en mesure de répondre à ces besoins. Mais poser la question, n'est-ce pas déjà répondre par la négative ?

L'« Étude de la G.D.Ch. » en détermine certaines causes et propose au législateur des mesures susceptibles d'y remédier.

Quels sont les motifs qui incitent précisément les chimistes à soulever ces problèmes ? c'est d'abord le fait que la chimie est de toutes les sciences, celle qui est le plus fortement liée à l'industrie (ou vice-versa). Toute faute dans la formation des jeunes chimistes cause rapidement des dommages sur le plan économique. Un chimiste mal instruit est moins capable et sera moins productif. Mais le niveau de vie du chimiste dépend du rendement de l'industrie et l'on sait la place de premier rang que la chimie détient en Allemagne fédérale.

On sait que la « G.D.Ch. », en 1971, a publié des « Recommandations » pour la réforme des études chimiques » qui ont été, l'année suivante (avril 1972) adoptées comme modèle par la Conférence des Recteurs allemands. Ce document unit l'esprit de réforme et la compétence, ce qui n'est pas fréquent. La « G.D.Ch. » reproche au législateur de n'avoir pas pris suffisamment en considération, dans ses mesures de réforme, le fait que la recherche et l'enseignement des sciences expérimentales se font pour une grande part dans des laboratoires et que, de ce fait, les questions d'organisation, les problèmes personnels et financiers, doivent recevoir des solutions rapides et ne supportent pas la lourdeur des grandes Commissions dans lesquelles les raisons paritaires permettent à des minorités d'empêcher l'expédition des affaires du jour par des interventions pointilleuses, des questions de procédure, des propositions additionnelles, des interpellations, etc. Sans doute, « la démocratisation de

l'Université » ne saurait être discutée, la démocratie est la forme sociale la plus digne de l'homme. Mais, si l'on commence à scier la branche sur laquelle on est assis, il est temps de crier gare et de rappeler qu'il y a des conditions sans lesquelles la démocratie ne peut se maintenir, et qu'il est impossible d'admettre que n'importe qui se mêle d'une conversation s'il n'y comprend rien...

On peut apprendre jusqu'où le dédain de cette vérité première peut conduire, dans le Rapport de la Cour des Comptes de la ville de Hambourg (pour 1971). On y lit : « Le nombre des séances s'est élevé de 12 à 58. Auparavant, le nombre d'heures passées en séances par tous les membres des Commissions n'atteignait que le chiffre de 256. En 1972, les membres des Comités et Commissions ont passé 12 724 heures en séances, donc presque 50 fois plus !

A toutes ces pertes de temps, s'ajoutent les pertes économiques qui résultent de la non-utilisation des machines et appareils dans lesquels ont été investis des millions de D.M., tout ceci parce que ceux qui devraient se servir de ce matériel, perdent leur temps en activités autogestionnaires ! On comprend alors que le mécontentement régnant dans les Universités, n'ait pas épargné les enseignants.

Un autre problème : l'accroissement du nombre des enseignants dans les régions où ont été introduites les nouvelles lois, sans accroissement correspondant des moyens ; ceci provoque des complications et rend, entre autres, plus difficiles les nominations dans les autres Universités. Pour résoudre ces problèmes, la « G.D.Ch. » propose, dans son « Étude », d'institutionnaliser la promotion de la recherche suivant le modèle de la Communauté allemande de la Recherche (Deutsche Forschung-Gemeinschaft) et de ne répartir les moyens de recherche que sur proposition et après l'accord des experts. Ces problèmes se font de plus en plus urgents et exigent une planification de la Recherche.

Le Dr Helmut Grünewald espère que ceux à qui cette « Étude » est destinée, reconnaîtront que les décisions qui concernent la politique scientifique, ne doivent pas être prises dans le vide et que le législateur doit en laisser les décisions à ceux qui seuls peuvent en être juges !

Communiqués et informations

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

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*

Mercredi 30 mai 1973, à 11 heures, à l'amphithéâtre de l'I.C.S.N., M. H. Simon (École Polytechnique de Munich) : *Specificity and stereochemistry of fermentations and their use of the formation of optical active compounds.*

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 12 juin 1973, à 17 h 30, Mme N. Moreau : *La chromatographie d'affinité : Application à la purification d'enzymes inactivant les antibiotiques.* (Ce séminaire avait été précédemment annoncé pour le 29 mai 1973.)

Communiqué de la D.G.R.S.T.

Le Comité de l'action concertée *Techniques de séparation à l'aide de matériaux macromoléculaires*, de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, se réunira à nouveau au début du moins de juin 1973, comme il l'avait annoncé dans son appel d'offres 1973. De nouvelles demandes peuvent lui être adressées jusqu'au 15 mai prochain. Deux thèmes retiendront plus particulièrement son attention : le couplage diffusion-réaction

chimique et les procédés originaux de séparation à l'aide de cryptates. Les demandes d'informations complémentaires devront être adressées à M. René-Paul Martin, Conseiller Scientifique et Technique, à la D.G.R.S.T., 35, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. 551.74.30 (poste 307) ou à M. Gérard Derai, Chargé de mission, D.G.R.S.T., 35, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. 551.74.30 (poste 384).

Problèmes actuels de biochimie appliquée

Dans le cadre des enseignements post-universitaires 1972-1973, des conférences, organisées sous la direction de M. L. Girard, auront lieu à l'Université René-Descartes (ancienne Faculté de Pharmacie), 4, avenue de l'Observatoire, 75006 Paris.

Les séances se tiendront les mercredi 16, 23 et 30 mai 1973 dans l'amphithéâtre Moissant.

Le programme est le suivant :

16 mai 1973

A 14 h 30, M. A. Revol :

Le dosage radioimmunologique des hormones stéroïdes.

A 16 heures, MM. M. Tescher et J. Delattre :

Étude du liquide amniotique au cours du dernier trimestre de la grossesse.

23 mai 1973

A 14 h 30, MM. H. Lestradet et J. Agneray :

Régulation bioénergétique et métabolisme du glucose. Le problème des hyperglycémies.

A 16 heures, M. P. Lalegerie :

Cinétique des réactions enzymatiques à deux substrats et des réactions consécutives. Application à la détermination des activités enzymatiques dans l'ultraviolet à 340 nm.

30 mai 1973

A 14 h 30, M. J. J. Bernier :
Étude critique des tests de malabsorption intestinale.

A 16 heures, M. J. Soria :
Facteurs de coagulation et inflammation.

Toxicologie alimentaire : contaminants et additifs

Un stage de formation sur ce thème, traitant plus particulièrement des aspects méthodologiques des nouveaux règlements du métabolisme et de l'hygiène, est organisé par la Société Droit et

Pharmacie (19, rue Louis-le-Grand, 75002 Paris) les 24 et 25 mai 1973 à l'hôtel Méridien, 81, boulevard Gouvion-Saint-Cyr, 75017 Paris. Pour tous renseignements s'adresser à M. A. Rey (Droit et Pharmacie), Tél. : 073.42.86 et 742.88.34.

Annnonce de conférences

M. R. B. King (Athens, Géorgie, U.S.A.) présentera deux conférences aux dates suivantes :

Le 28 mai, à 17 heures, à l'École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris :

Applications des anions des métaux carbonyle dans les synthèses de complexes de métaux de transition.

Le 29 mai, à 10 heures, à l'Institut Français du Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92 Rueil-Malmaison :
Les phosphines polytertiaires et leurs complexes métalliques.

Stages de formation continue de l'E.S.P.C.I. de Paris

Le laboratoire de chimie analytique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris organise un stage d'initiation, sur le thème *Ph et oxydo-réduction* d'une durée d'une semaine qui aura lieu soit la dernière semaine de juin, soit la seconde semaine de septembre 1973. Le nombre des places est limité à vingt. Pour tous renseignements et inscription : Mme J. Badoz, Laboratoire de chimie analytique, E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.

Symposium International sur l'identification des comprimés

Ce Symposium se tiendra les 30 juin et 1^{er} juillet 1973, au Centre culturel de l'Ancienne Abbaye des Prémontrés à Pont-à-Mousson (54), et sera organisé conjointement par le Pr Larcan (Centre Anti-Poison de Nancy), et l'Internat en Pharmacie des Hôpitaux de Nancy, avec l'aide du Syndicat National de l'Industrie Pharmaceutique.

Pour tous renseignements, écrire au secrétariat général du Symposium : MM. J. F. Lorentz et Ph. Valantin, Centre Anti-Poison, Centre hospitalier régional, 54 Nancy.

Gordon research conferences

On trouvera, ci-dessous, la liste des conférences qui auront lieu durant les mois de juin, juillet et août 1973.

Pour tous renseignements : Alexander M. Cruickshank, Gordon Research Conferences, Pastore Chemical Laboratory, University of Rhode Island, Kingston, Rhode Island, 02881.

Biology of milk, 11-15 juin ; Colby Junior College, New London, New Hampshire.
Multiparticle Production Processes, 11-15 juin ; Holderness School, Plymouth, New Hampshire.
Lipid Metabolism, 11-15 juin ; Kimball Union Academy, Meriden, New Hampshire.
Hydrocarbon Chemistry, 11-15 juin ; Proctor Academy, Andover, New Hampshire.
Nucleic acids, 11-15 juin ; New Hampton School, New Hampton, New Hampshire.
Cyclic Amp, 11-15 juin ; Tilton School, Tilton, New Hampshire.
Nuclear Structure Physics, 18-22 juin ; Colby Junior College, New London, New Hampshire.
Physical Metallurgy, 18-22 juin ; Holderness School, Plymouth, New Hampshire.
Magnetic Resonance, 18-22 juin ; Kimball Union Academy, Meriden, New Hampshire.
Atomic Physics, 18-22 juin ; Proctor Academy, Andover, New Hampshire.
Proteins, 18-22 juin ; New Hampton School, New Hampton, New Hampshire.
Arteriosclerosis Research, 18-22 juin ; Tilton School, Tilton, New Hampshire.
Nuclear Chemistry, 25-29 juin ; Colby Junior College, New London, New Hampshire.
Plant Cell and Tissue Culture, 25-29 juin ; Holderness School, Plymouth, New Hampshire.
Animal Cells and Viruses, 25-29 juin ; Kimball Union Academy, Meriden, New Hampshire.
Chemistry of Heterocyclic Compounds, 25-29 juin ; New Hampton School, New Hampton, New Hampshire.
Free Radical Reactions, 25-29 juin ; Proctor Academy, Andover, New Hampshire.
Chemistry of Carbohydrates, 25-29 juin ; Tilton School, Tilton, New Hampshire.
Catalysis, 2-6 juillet ; Colby Junior College, New London, New Hampshire.
Oil and Other Hazardous Materials, 2-6 juillet ; Kimball Union Academy, Meriden, New Hampshire.
Muscle : Smooth Muscle, 2-6 juillet ; Holderness School, Plymouth, New Hampshire.
Coal Science, 2-6 juillet ; New Hampton School, New Hampton, New Hampshire.

Theoretical Biology and Biomathematics, 2-6 juillet; Proctor Academy, Andover, New Hampshire.

Crystal Growth, 2-6 juillet; Tilton School, Tilton, New Hampshire.

Textiles and Fiber Science, 9-13 juillet; Colby Junior College, New London, New Hampshire.

Molecular Pathology, 9-13 juillet; Holderness School, Plymouth, New Hampshire.

Chemistry, Physiology and Structure of Bones and Teeth, 9-13 juillet; Kimball Union Academy, Meriden, New Hampshire.

Statistics in Chemistry and Chemical Engineering, 9-13 juillet; New Hampton School, New Hampton, New Hampshire.

Molecular Pharmacology, 9-13 juillet; Proctor Academy, Andover, New Hampshire.

Research on Materials for Building, 9-13 juillet; Tilton School, Tilton, New Hampshire.

Dynamics of Quantum Solid and Fluids, 16-20 juillet; Brewster Academy, Wolfeboro, New Hampshire.

Corrosion, 16-20 juillet; Colby Junior College, New London, New Hampshire.

Cancer Immunology, 16-20 juillet; Holderness School, Plymouth, New Hampshire.

Mammalian Genital Tract Secretions, 16-20 juillet; Kimball Union Academy, Meriden, New Hampshire.

Organic Reactions and Processes, 16-20 juillet; New Hampton School, New Hampton, New Hampshire.

Science and Technology of Biomaterials, 16-20 juillet; Proctor Academy, Andover, New Hampshire.

Drug Metabolism, 16-20 juillet; Tilton School, Tilton, New Hampshire.

Magnetic oxides, 23-27 juillet; Brewster Academy, Wolfeboro, New Hampshire.

Elastomers, 23-27 juillet; Colby Junior College, New London, New Hampshire.

Micrbiological Degradation, 23-27 juillet; Holderness School, Plymouth, New Hampshire.

Chemistry at interfaces, 23-27 juillet; Kimball Union Academy, Meriden, New Hampshire.

Radiation chemistry, 23-27 juillet; New Hampton School, New Hampton, New Hampshire.

Molecular energy transfer, 23-27 juillet; Proctor Academy, Andover, New Hampshire.

Structural macromolecules, 23-27 juillet; Tilton School, Tilton, New Hampshire.

Geophysics, 30 juillet-3 août, Brewster Academy,

Wolfeboro, New Hampshire.

Polymers, 30 juillet-3 août; Colby Junior College, New London, New Hampshire.

Chemistry and physics of solids, 30 juillet-3 août; Holderness School, Plymouth, New Hampshire.

Toxicology and safety evaluations, 30 juillet-3 août; Kimball Union Academy, Meriden, New Hampshire.

Natural products, 30 juillet-3 août; New Hampton School, New Hampton, New Hampshire.

Molecular electronic spectroscopy, 30 juillet-3 août; Proctor Academy, Andover, New Hampshire.

Environmental sciences: air, 30 juillet-3 août; Tilton School, Tilton, New Hampshire.

Ion exchange, 6-10 août; Brewster Academy, Wolfeboro, New Hampshire.

Food and nutrition, 6-10 août; Colby Junior College, New London, New Hampshire.

Metals and metal binding in biology, 6-10 août; Holderness School, Plymouth, New Hampshire.

Solid state studies in ceramics, 6-10 août; Kimball Union Academy, Meriden, New Hampshire.

Inorganic chemistry, 6-10 août; New Hampton School, New Hampton, New Hampshire.

Enzymes, coenzymes and metabolic pathways, 6-10 août; Proctor Academy, Andover, New Hampshire.

Organic photochemistry, 6-10 août; Tilton School, Tilton, New Hampshire.

Catecholamines, 13-17 août; Brewster Academy, Wolfeboro, New Hampshire.

Medicinal chemistry, 13-17 août; Colby Junior College, New London, New Hampshire.

Chemistry and physics of liquids, 13-17 août; Holderness School, Plymouth, New Hampshire.

Hormone action, 13-17 août; Kimball Union Academy, Meriden, New Hampshire.

Analytical chemistry, 13-17 août; New Hampton School, New Hampton, New Hampshire.

Cell contact and adhesion, 13-17 août; Proctor Academy, Andover, New Hampshire.

Regulatory mechanisms in photosynthesis, 13-17 août; Tilton School, Tilton, New Hampshire.

Glassy state, 20-24 août; Brewster Academy, Wolfeboro, New Hampshire.

Separation and purification, 20-24 août; Colby Junior College, New London, New Hampshire.

Chemistry and physics of coatings and films, 20-24 août; Kimball Union Academy,

Meriden, New Hampshire.

Science of adhesion, 20-24 août; New Hampton School, New Hampton, New Hampshire.

Hemostasis, 20-24 août; Proctor Academy, Andover, New Hampshire.

Laser interaction with matter, 20-24 août; Tilton School, Tilton, New Hampshire.

Chemistry of molten salts, 27-31 août; Brewster Academy, Wolfeboro, New Hampshire.

Cancer, 27-31 août; Kimball Union Academy, Meriden, New Hampshire.

Chemistry and physics of subsurface fluid displacement, 27-31 août; New Hampton School, New Hampton, New Hampshire.

Geochemistry, 27-31 août; Proctor Academy, Andover, New Hampshire.

Biological interaction and transport, 27-31 août; Tilton School, Tilton, New Hampshire.

VII^e Congrès international de cybernétique

Il est rappelé que le VII^e Congrès international de cybernétique se déroulera à Namur (Belgique) du 10 au 15 septembre 1973. Les thèmes du Congrès sont les suivants : *Principes et méthodes de la cybernétique; Les machines sémantiques; L'automation; Cybernétique et sciences humaines; La cybernétique et la vie.* Près de 150 communications, du plus haut intérêt scientifique, sont dès à présent annoncées. Elles ont pour auteurs des savants et chercheurs représentant 34 nations. Tous renseignements relatifs au Congrès peuvent être obtenus en s'adressant au Secrétariat de l'Association Internationale de Cybernétique, Palais des Expositions, Place André-Rijckmans, 5000 Namur (Belgique).

École d'été de métallurgie Gassin (Var), 17-28 septembre 1973

Depuis 1966, les écoles d'été de métallurgie sont l'occasion pour de nombreux chercheurs et ingénieurs de mettre à jour leurs connaissances dans les divers domaines de cette discipline. On assiste actuellement à un renouveau d'intérêt pour les surfaces et les interfaces dont le comportement a une influence souvent déterminante sur les phénomènes métallurgiques d'importance pratique. C'est pourquoi cette école sera consacrée aux : *Propriétés métallurgiques des surfaces et interfaces.*

L'enseignement comportera : des cours, des séminaires et des séances d'exercice.

Les cours comportent trois parties :

1. Les principaux modèles de surfaces et interfaces :

Modèles géométriques : réseaux rigides, mécanismes de relaxation, parois de dislocations primaires et secondaires ;

Modèles atomiques et électroniques : énergie de cohésion, couche dipolaire, vibrations superficielles ;

Description thermodynamique : formalisme, grandeurs superficielles, équilibre des interfaces.

2. Les méthodes d'analyse et d'observation des surfaces et interfaces.

3. Le rôle des surfaces et interfaces dans les principaux phénomènes métallurgiques : diffusion, adsorption, oxydation, corrosion ; précipitation ; déformation plastique, rupture ; recristallisation.

Des séminaires présenteront les résultats de quelques recherches récentes illustrant le cours.

Des exercices permettront de mieux assimiler le cours sur les parois de dislocation et le cours de thermodynamique.

L'enseignement sera dispensé en français, des photocopies seront envoyés aux participants.

Les candidatures devront parvenir à Mme A. Sollacaro, Section de recherches de métallurgie physique, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, B.P. n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette, avant le 1^{er} juin 1973

impérativement. Les formulaires d'inscription peuvent être obtenus à la même adresse. Les candidats seront informés de la suite donnée à leur demande avant le 1^{er} juillet.

Le Comité d'organisation de cette école est formé de MM. J. Levy, G. Martin, J. Oudar, G. Saada et G. Sainfort.

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 Bischenberg (Obernai-Bischoffsheim, Bas-Rhin), les 24, 25 et 26 septembre 1973. Les thèmes retenus sont les suivants :

1. *Interactions élastomères-charges (Interactions mécaniques, physiques, chimiques; greffage; interaction durant la vulcanisation).*

2. *Influence des charges sur les propriétés viscoélastiques des élastomères.*

3. *Influence des charges sur les propriétés de rupture des vulcanisats.*

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. L. Goldreich, Centre de recherches sur la physico-chimie des surfaces solides, 24, avenue du Président-Kennedy, 68200 Mulhouse.

École d'été de calorimétrie

La seconde École d'été de calorimétrie sera organisée, par l'Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, du 24 au 29 septembre 1973.

Cette École est destinée aux étudiants de doctorat, aux chercheurs de l'industrie et plus généralement à toutes les personnes intéressées par l'étude de phénomènes thermiques. Le programme comportera :

1. Des conférences sur la théorie et les applications de la calorimétrie, de l'analyse thermique différentielle et de l'analyse calorimétrique différentielle.

2. Des séances de travaux pratiques pendant lesquelles tous les participants pourront tester des calorimètres et des appareils d'A.T.D. commerciaux.

De plus, deux discussions générales seront organisées. Chaque intervention pourra être illustrée par deux diapositives.

Pour tous renseignements, s'adresser aux organisateurs : MM. P. C. Gravelle et J. L. Petit, École d'été de calorimétrie, Institut de Recherches sur la Catalyse, C.N.R.S., 39, boulevard du 11-Novembre-1918, 69100 Villeurbanne.

Conférence E.U.C.H.E.M.

Une conférence E.U.C.H.E.M. de chimie organométallique aura lieu du 25 au 28 septembre 1973. Le thème en sera :

Stéréochimie et mécanisme des réactions du silicium et du phosphore.

Les conférences seront données par MM. :

A. G. Brook (Toronto), R. Calas (Bordeaux), C. Eaborn (Brighton), M. Gielen (Bruxelles), R. F. Hudson (Canterbury), M. Kumada (Kyoto), J. Michalski (Lodz), K. Mislow (Princeton), F. Ramirez (New York), K. Ruhlmann (Berlin), S. Trippett (Leicester), M. Voronkov (Irkutsk), F. H. Westheimer (Cambridge Mass.).

Le nombre des participants à cette réunion est limité.

Les demandes d'inscription doivent être adressées avant le 31 mai 1973 à M. R. Corriu, Laboratoire des organométalliques, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex.

Coopération franco-tchécoslovaque

La 7^e Réunion annuelle franco-tchécoslovaque sur le vieillissement des matériaux à base de polymères aura lieu cette année en France à Saint-Pierre-de-Chartreuse (près de Grenoble) du 15 au 20 octobre.

Cette coopération est inscrite dans le programme de coopération scientifique et technique intergouvernemental entre la France et la Tchécoslovaquie. Pour tous renseignements s'adresser à M. J. Marchal, Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex.

3^e Symposium international sur les composés polyhalogénés

Ce Symposium, organisé par l'Institut de chimie organique de Barcelone, aura lieu dans cette ville du 22 au 26 octobre 1973. Tous les aspects chimiques et physico-chimiques des composés polyhalogénés y compris la pollution par les dérivés chlorés non dégradables seront abordés. Pour tous renseignements : Instituto de quimica organica de Barcelona, Calle Jorge Girona Salgado, Barcelona 17, Espagne.

Le centenaire de la Société Française de Physique

L'année 1973 est celle du centenaire pour la Société Française de Physique. C'est aussi une année où l'on constate la jeunesse de cette Société : environ un tiers de ses trois mille et quelques membres ont adhéré depuis moins de quatre ans et son effectif a doublé depuis douze ans. Le Congrès du Centenaire à Vittel (Vosges) du 28 mai au 2 juin, avec ses huit colloques spécialisés simultanés, marquera la permanence d'une action qui s'exerce aussi dans maintes autres directions : enseignement, problèmes de carrières, relations internationales, liens entre les recherches fondamentales, appliquées et industrielles, etc... Ces manifestations feront également ressortir l'adaptation de l'activité de la Société Française de Physique aux situations du temps présent et aux aspirations de la jeune génération, de ceux qui font la physique d'aujourd'hui.

Ce caractère ouvert de cette Société

se retrouve déjà dans les motifs de ses fondateurs qui décidèrent le 17 janvier 1873 de se constituer en Société de Physique pour « élargir le cercle » des quelques physiciens qui « depuis cinq ans eurent l'idée de se réunir périodiquement pour causer de physique ». Leur but, exposé dans le rapport de M. Lissajous, était « de faire l'échange de leurs idées », de s'informer sur les progrès de la science et d'offrir aux physiciens le cadre d'une Société ouverte, alors que les seules Sociétés savantes accueillant des physiciens antérieurement avaient un nombre limité de membres : c'étaient la « Société philomathique de Paris », fondée à la fin du XVIII^e siècle, et bien évidemment l'Académie des Sciences. La Société de Physique s'accrût très rapidement et organisa de nombreuses séances où étaient présentées des expériences « intéressantes et nouvelles ». Dans son discours du Cinquantenaire, Marcel Brillouin citait en 1923 parmi les travaux remarquables communiqués en séance : les travaux de Marey sur le vol des oiseaux et ses chronophotographies, les expériences de liquéfaction de Cailletet, les expériences d'optique de son premier président Fizeau, de Cornu et de Mascart, celles de Gory, d'Edmond et Henri Becquerel, de Bertin, de Gernez, de Lippmann, etc. Les résultats étrangers étaient également communiqués, notamment les découvertes de Crookes, de Graham Bell, d'Edison. La découverte de la radioactivité par Becquerel et les Curie y fut annoncée. Par ailleurs en 1876 fut inaugurée la tradition d'où est née l'*Exposition de Physique* : à l'époque de Pâques les expériences les plus remarquables de l'année étaient regroupées et présentées ainsi que les plus intéressants parmi les nouveaux appareils. Cette exposition modeste a pris un nouveau tournant en 1923 où fut décidée l'association avec une grande exposition de T.S.F. à condition qu'elle « conserve un caractère nettement scientifique » et que la Société Française de Physique « y possède une situation prédominante ». Organisée par un comité présidé par E. Brylinski cette Exposition, installée au Grand Palais, était la première « Exposition des applications de la Physique ». C'était, selon E. Picard, Président de la Société pour 1923, « la meilleure façon pour la Société Française de Physique de prendre part aux campagnes nécessaires en faveur des laboratoires français ». L'ampleur de cette manifestation est attestée aussi par le montant du capital d'un million de francs rassemblé par un

syndicat de garantie. Il a fallu, après la seconde guerre mondiale, toute la persévérance de P. Jacquinet et F. Poulard pour que renaisse la Grande Exposition de Physique que nous connaissons à présent et qui dans les années 1960-1965 a quintuplé de surface. Il serait trop long de suivre jour après jour l'évolution de la Société Française de Physique jusqu'à l'élan nouveau qui lui a permis de passer de l'état de stagnation de ses effectifs, inchangés quasiment de 1939 à 1959, à cette croissance quasi-explosive qui permet de la considérer aujourd'hui comme en pleine jeunesse. Mais il est intéressant de noter que l'histoire de la S.F.P. reflète sous maints aspects l'évolution sociale et économique de ces cent années tout en marquant la persistance de bien des préoccupations majeures. Quelques exemples tirés des archives concernant les cinquante premières années de son histoire illustreront ce propos. C'est en 1880 que « le Conseil avait à se prononcer sur une demande qui lui avait été adressée par Mlle Claude Royer qui désirait faire partie de la Société de Physique. Le Conseil a décidé que les statuts n'avaient prévu que le cas de candidats hommes et qu'il n'y avait pas lieu de modifier les statuts, mais que Mlle C. Royer serait néanmoins admise à assister aux séances de la Société. Il aura néanmoins fallu attendre 1972 pour voir une femme, Mme H. Mathieu-Faraggi devenir Présidente de la Société. Lorsque commence le XX^e siècle, la Société de Physique a une activité soutenue. Elle sera guidée de 1900 à 1912 par le célèbre physicien H. Abraham qui devait périr victime de la barbarie nazie ; les procès-verbaux des séances du Conseil nous sont restés, écrits de sa main. Maurice de Broglie lui succèdera. Nous retrouverons Abraham Président de la Société en 1922, année de la Fondation de l'Union Internationale de Physique dont il deviendra le premier secrétaire général. Notre Société a joué un rôle important dans la création de cette Union Internationale dont l'Assemblée Générale sera pour la première fois organisée à Paris en 1923 à l'occasion de la célébration du cinquantenaire de la S.F.P. Quarante-cinq ans après, notre Société se retrouvera activement mêlée aux négociations pour fonder la Société Européenne de Physique, constituée finalement en septembre 1968 et où siège actuellement au Bureau J. Friedel qui y a succédé à H. Curien. Les relations internationales sont toujours restées un grand souci pour la S.F.P. On note par exemple le

16 avril 1903 la participation à la séance de membres du Bureau International des Poids et Mesures venus de Budapest, Rome, Saint-Petersbourg et Vienne. Dix ans plus tard, les orateurs des séances de Pâques sont notamment C. T. R. Wilson et A. Einstein et on signale en décembre la visite d'un professeur de Tokyo et d'un de Baltimore, etc... La présente jeunesse de la Société Française de Physique s'appuie donc sur une longue tradition ; mais elle n'a été possible que grâce à l'élan communiqué par le secrétaire général des années 60, A. Herpin, actuellement président de l'Université de Paris VI. Que sera la majorité de cette adolescente ? Il faut être bien prudent avant de prédire ce que sera la physique des années 80. Le grand savant H. A. Lorentz était invité à la célébration du Cinquantenaire de la S.F.P. où il a fait le 10 décembre 1923 une conférence sur « l'ancienne et la nouvelle mécanique » ; après avoir développé les principes de la théorie de la relativité, il aborda la théorie des quanta pour terminer par l'évocation de « profonds mystères » qui nous entourent ; « on parviendra sans doute à les éclaircir, mais il est fort possible que cela exige de longues années. Disons que ce sera pour le centenaire de la Société Française de Physique. » Il n'a pas fallu attendre 1973... dès 1930 les grands traits de la mécanique quantique étaient tracés et ouvraient la voie à la physique telle que nous la connaissons encore actuellement.

Association Franco-Danoise pour la Recherche et les Échanges Scientifiques

Au cours des dernières années, les relations scientifiques entre la France et le Danemark ont connu un très large développement. Les échanges de conférenciers et les voyages d'études se sont multipliés et les jeunes chercheurs des deux pays sont de plus en plus nombreux à mettre à profit les possibilités qui s'offrent à eux en matière de stages de longue durée destinés à compléter leur formation.

Ces échanges ont été jusqu'à présent le fruit d'initiatives privées mais ils ont atteint un volume suffisant pour que nos collègues danois aient pris l'initiative de proposer la création d'une Association Franco-Danoise pour la Recherche et les Échanges Scientifiques.

Cette initiative a déjà été accueillie d'une manière très favorable par divers scientifiques français et danois. Aux termes de ses statuts, notre Association s'est donnée pour objet de promouvoir les relations

franco-danoises dans le domaine des sciences exactes et naturelles et elle se propose d'atteindre ce but par l'organisation de visites réciproques et de stages de chercheurs, par l'échange d'informations et de publications ainsi que par l'étude et la réalisation de programmes communs de recherche. La réalisation d'un bulletin d'information est envisagée.

A la tête de l'Association se trouvent un Comité Danois et un Comité Français comportant chacun six membres. Actuellement, deux membres du Comité Danois ont été élus respectivement Président et Secrétaire de l'Association tandis que le Vice-président et un autre Secrétaire ont été choisis parmi les membres du Comité Français.

Pour tous renseignements et adhésion, écrire au Secrétariat pour la France, M. G. Cauquis, Département de chimie, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, B.P. n° 53, Centre de tri 38041, Grenoble Cedex. Tél. (76) 87.73.61.

Catalogue A.F.N.O.R. 1973

L'édition 1973 du Catalogue des normes françaises vient de sortir des presses.

Elle comporte la liste, mise à jour au 1^{er} janvier dernier, de toutes les normes françaises répertoriées en 21 chapitres distincts, correspondant à autant de domaines différents de l'activité industrielle.

Un index alphabétique permet d'ailleurs au lecteur de retrouver sur un sujet donné (du plus général au plus précis) la ou les normes concernées.

La liste des 2 000 normes internationales enrichit cette édition qui comporte également des renseignements succincts mais précieux sur le statut de la norme et de la normalisation aux plans national (A.F.N.O.R.), européen (Comité européen de normalisation : C.E.N.) et mondial (Organisation internationale de normalisation : I.S.O.).

De format 21 × 29,7 cm, cartonné, comptant 600 pages, le Catalogue des normes françaises est en vente à l'A.F.N.O.R. et dans ses délégations régionales au prix de 35 F (frais de préparation et T.V.A. en sus). A.F.N.O.R., Tour Europe, Division Informations, 92080 Paris-La Défense, Cedex 7.

Informations du C.N.R.S.

Par arrêté du 26 mars 1973, M. Fernand Gallais, Directeur scientifique au Centre National de la Recherche Scientifique, est déchargé de ses fonctions, sur sa demande, à compter du 1^{er} mai 1973.

Par arrêté du 26 mars 1973, M. Jean Cantacuzène, professeur à l'Université de Paris-VI, est nommé, à compter du 1^{er} mai 1973, Directeur scientifique au Centre National de la Recherche Scientifique, en remplacement de M. Fernand Gallais, déchargé de ses fonctions sur sa demande.

- 53 **Assemblée générale annuelle**
- 53 Renseignements divers
- 53 Programme général
- 54 Tableau synoptique des conférences et communications
- 55 Liste des conférences et communications classées par Division
- Résumés des conférences et communications :
 - 62 de la Division de chimie analytique
 - 65 de la Division de chimie organique
 - 81 de la Division de chimie physique et minérale
 - 103 de la Division de l'enseignement de la chimie
- 105 **Réunions**
 - Séances de la Section de Lyon des jeudi 10 et 17 mai 1973
 - Séance de la Section de Toulouse du vendredi 18 mai 1973
- 105 **Communiqués S.C.F.**
 - Division de chimie organique : Journées d'Orsay 1973
 - Division de chimie analytique : Journées d'électrochimie 1973
- 105 **Nouveaux Membres**
- 106 **Demandes et offres diverses**
- 107 **Sommaires des fascicules du mois d'avril 1973 du Bulletin de la S.C.F.**

Assemblée générale annuelle

Marseille, 23, 24, 25 mai 1973

Renseignements divers

L'Assemblée annuelle 1973 se tiendra dans les locaux du Centre Saint-Jérôme de l'Université de Provence, 13013 Marseille.

Accueil

Les congressistes arrivant par train, avion ou voiture particulière pourront obtenir tous renseignements à l'Office d'information de la gare Saint-Charles (Tél. 50.19.58, poste 11.188); une permanence S.C.F. y fonctionnera en outre le mardi 22 mai de 14 h à 24 h et le mercredi 23 de 6 h à 14 h.

Le Secrétariat de l'Assemblée fonctionnera à partir du mercredi 23 mai à 7 h 30, à la Salle des Actes du Centre Saint-Jérôme de l'Université de Provence (Tél. 50.31.61, poste 611). Les congressistes sont priés de s'y présenter dès leur arrivée, en particulier pour y retirer leurs porte-documents.

Moyens d'accès à l'arrivée

Route. Pour les congressistes qui n'auraient pas reçu de plan d'accès à Saint-Jérôme, il est conseillé de s'adresser à l'Office d'information de la gare Saint-Charles (voir ci-dessus) (accès direct par l'autoroute A-7, sortie gare Saint-Charles).

Rail et Air. Accueil à l'Office d'information de la gare Saint-Charles. La gare Saint-Charles est le terminus des cars provenant de l'aéroport de Marseille-Marignane.

Transports journaliers

Des cars assureront le transport des congressistes depuis le centre-ville vers Saint-Jérôme; ils stationneront : Quai des Belges : immeuble faisant l'angle Quai des Belges-Canebière, à droite en descendant la Canebière. Départ 8 heures.

Gare Saint-Charles : se renseigner éventuellement à l'Office d'information de la gare sur le lieu exact de départ. Départ 8 h 15.

Des cars seront mis à la disposition des participants tous les soirs après les réunions.

Le Centre Saint-Jérôme est en outre desservi par la ligne d'autobus n° 34 (départ cours Joseph-Thierry en haut de la Canebière).

Le prix du trajet en taxi centre ville-Saint-Jérôme est de l'ordre de 8 F.

Repas au restaurant universitaire

Le restaurant accueillera les congressistes sous réserve d'inscription préalable au Secrétariat de l'Assemblée. Les portes du restaurant ferment à 13 heures.

Courrier et téléphone

3 levées par jour depuis le Centre Saint-Jérôme. Les participants peuvent se faire adresser leur courrier à : Université de Provence (Centre Saint-Jérôme), Assemblée annuelle S.C.F. 13397, Marseille Cédex 4. Tél. (91) 50.31.61 (poste 611).

Recommandations aux auteurs de communications

Les diapositives projetées devront correspondre au format 5 × 5 et être numérotées. Pour éviter tout retour en arrière il est recommandé de reproduire en double exemplaire les diapositives identiques qui doivent être projetées

en deux instants de la communication. Le temps prévu pour chaque communication ne peut en aucun cas dépasser 15 minutes.

Programme des membres associés

Mercredi 23 mai

Matinée : visite commentée de Marseille en autocar. **Après-midi :** excursion en mer, visite du port, du château d'If, de l'Île du Frioul, de la Baie de Marseille.

Jeudi 24 mai

Après-midi : excursion en car : Saint-Rémy-de-Provence (Les Antiques, Glanum), les Baux-de-Provence.

Vendredi 25 mai

Matinée : visite commentée du Vieil Aix.

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).

Programme général

Mercredi 23 mai

9 h 15, Assemblée générale. (Amphi. Pythéas)
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 15, Séances de communications.

16 h 30, Conférence de la Division de chimie analytique, par M. R. L. Biltonen (Baltimore) :

Use of thermodynamic methods in studying ligand-bindings to macromolecule.

Conférence de la Division de chimie physique et chimie minérale par M. C. B. Alcock (Université de Toronto, Canada :) :

Caractérisation des systèmes binaires par l'intermédiaire de leurs propriétés thermodynamiques.

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 15, 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 15, Séances de communications.

Amphithéâtres	Pythéas	Pasteur	De Saporta	Fabre	Cartan	Hadamard	Ampère	Cabannes	I.P.S.O.I. ou autre salle
9 h 15	Assemblée générale								
11 h 15	Conférence plénière M. F. A. Cotton								
14 h 15	Chimie analytique Exposé d'actualité M. H. Laurent Comm. : 1 et 2	Chimie organique Comm. : 1 à 6	Chimie organique Comm. : 7 à 12	Chimie organique Comm. : 13 à 18	Chimie analytique Thermodynamique biologique	Chimie minérale Comm. : 1 à 6	Chimie minérale Comm. : 7 à 12	Chimie minérale Comm. : 13 à 18	Enseignement de la chimie Comm. : 1 à 4
16 h 30	Conférence de la Division de chimie analytique M. R. L. Blitonen					Conférence de la Division de chimie physique et chimie minérale M. C. B. Alcock			
9 h 15	Chimie analytique Comm. : 3 à 7	Chimie organique Comm. : 19 à 23	Chimie organique Comm. : 24 à 28	Chimie organique Comm. : 29 à 33	Chimie analytique Thermodynamique biologique	Chimie minérale Comm. : 19 à 23	Chimie minérale Comm. : 24 à 28	Chimie minérale Comm. : 29 à 33	Enseignement de la chimie Comm. : 5 à 7
11 heures	Conférence plénière M. G. Olah								
14 h 15	Chimie organique Comm. : 34 à 39	Chimie organique Comm. : 40 à 45	Chimie organique Comm. : 46 à 51	Chimie organique Comm. : 52 à 56b/s	Chimie analytique Thermodynamique biologique	Chimie minérale Comm. : 34 à 42	Chimie minérale Comm. : 43 à 51	Chimie minérale Comm. : 52 à 60	Enseignement de la chimie Comm. : 8 et 9
16 h 30	Conférence de la Division de chimie organique M. C. A. Grob								
9 h 15	Chimie analytique Comm. : 8 à 12	Chimie organique Comm. : 57 à 61	Chimie organique Comm. : 62 à 66	Chimie organique Comm. : 67 à 71	Chimie analytique Thermodynamique biologique	Chimie minérale Comm. : 61 à 65	Chimie minérale Comm. : 66 à 70	Chimie minérale Comm. : 71 à 75	
11 heures	Conférence plénière M. J. E. Dubois								
14 h 15					Chimie minérale Comm. : 102 à 108	Chimie minérale Comm. : 76 à 83	Chimie minérale Comm. : 84 à 92	Chimie minérale Comm. : 93 à 101	

Mercredi 23 mai

Jeudi 24 mai

Vendredi 25 mai

Conférences et communications présentées à l'Assemblée annuelle

Précédées d'un tableau synoptique (page 54) les conférences et communications sont présentées dans l'ordre suivant :

Division de chimie analytique, page 55.
Division de chimie organique, page 56.
Division de chimie physique et minérale, page 58.
Division de l'enseignement de la chimie, page 62.

Division de chimie analytique

(Résumé des communications, page 62)

Mercredi 23 mai (après-midi)

Amphithéâtre Pythéas

14 h 15, Exposé d'actualité de M. H. Laurent :
Vers un bureau communautaire de références. Esquisse de ses objectifs et de sa structure.

Analyse organique.

(1) MM. A. Gayte-Sorbier et C. B. Airaudo :
Sur le dosage fluorimétrique de la chlorpromazine et de la lévomépromazine.

(2) M. J. Pastor et Mmes A. M. Pauli et N. Papocchia :
Dosage fluorimétrique de mélanges d'œstrogène et de progestatif.

16 h 30, Conférence de la Division par M. R. L. Biltonen :
Use of thermodynamic methods in studying ligand-bindings to macromolecule.

Jeudi 24 mai (matin)

Amphithéâtre Pythéas

Réactions en milieux non aqueux.

A partir de 9 h 15,

(3) M. J. L. Brisset :
Propriétés acido-basiques de quelques cations métalliques en milieu hydro-pyridinique.

(4) M. J. L. Mouton et Mme C. Sinicki :
Établissement d'une échelle de pH dans la pyrrolidone-2 et comparaison avec celle obtenue dans la N-méthylpyrrolidone.

(5) MM. J. C. Fischer, G. Delesalle, Y. Auger et M. Wartel :
Étude électrochimique des solutions de chlorosulfates dans le nitrométhane.

(6) Mme S. Sibille et M. J. Périchon :
Étude des interactions entre le N-méthylacétamide et le brome.

Méthodes électrochimiques d'analyse.

(7) MM. M. Volaire, O. Vittori et M. Porthault :
Application de la polarographie à tension alternative surimposée et de la polarographie à impulsion au dosage de traces de plomb et d'arsenic III.

Vendredi 25 mai (matin)

Amphithéâtre Pythéas

Méthodes chromatographiques.

A partir de 9 h 15,

(8) M. R. Granger et J.-M. Vergnaud :
Chromatographie en phase gazeuse avec des colonnes dans lesquelles la concentration du solvant varie avec l'abscisse longitudinale selon des lois déterminées.

(9) MM. Cl. Éon et G. Guiochon :
Sur l'influence de la phase mobile en chromatographie de partage entre un solvant organique et l'eau.

(10) MM. J. P. Nicolas, M. Viricel et A. Lamotte :
Utilisation de la chromatographie sur couches minces pour l'élaboration de séparations d'organo-phosphorés en chromatographie liquide à grande vitesse.

Radiochimie.

(11) Mlle C. Marsol, MM. K. Sahnouni et G. Ardisson :
Analyse non-destructive de traces de cobalt dans une chalcopyrite par utilisation d'un étalon interne.

(12) MM. G. Ardisson, F. Armanet et Mlle C. Marsol :
Sur la radioactivité γ de quelques éléments naturels.

Conférence de thermodynamique biologique

Mercredi 23 mai de 14 h 15 à 16 h 15

Jeudi 24 mai de 9 h 15 à 10 h 45 et de 14 h 15 à 16 h 15

Vendredi 25 mai de 9 h 15 à 10 h 45

Amphithéâtre Cartan

M. P. Paoletti :
Enthalpie de protonation graduelle des bases polyaminiques en solution aqueuse.

MM. G. Antonetti, J. Galea, G. Ferroni et R. Romanetti :
Étude des complexes Cd^{2+} -lactate, Cd^{2+} -malonate.

M. R. C. Woledge :
Titration calorimetry of Mg^{2+} phosphorylcreatine binding.

M. J. C. Sari et J. P. Belaich :
Étude microcalorimétrique des complexes nucléotides-magnésium.

M. Delaage :
Titre non parvenu.

MM. J. P. Dubes, M. Barres, H. Tachoire et C. Zahra :
Calorimétrie et cinétique.

MM. Jones, H. A. Skinner et E. W. Tipping :
Étude microcalorimétrique des interactions entre protéines globulaires et agents tensioactifs en solution aqueuse.

M. M. Ladzunaki :
Titre non parvenu.

MM. W. W. Forrest et R. L. Berger :
Microcalorimetry of transient metabolic states in streptococcus faecalis.

M. L. Corti :
Recherches microcalorimétriques sur la synthèse de protéines avec des fractions cellulaires de Saccharomyces et d'Escherichia Coli.

M. H. Reiling :
Recherches microcalorimétriques sur la croissance et le métabolisme énergétique de l'extrême thermophile thermus aquaticus.

Pour tous renseignements s'adresser à M. J. B. Belaïch, Laboratoire de chimie bactérienne 7, C.N.R.S. 31, Chemin Joseph-Aiguier, 13009 Marseille. Tél. (91) 75.42.42.

Division de chimie organique
(Résumés des communications, page 65)

Mercredi 23 mai (après-midi)

Amphithéâtre Pasteur

Hétérocycles

14 h 15, (1) MM. R. Pastor, C. Giovannoni, C. Massyn et A. Cambon :
Synthèse d'hétérocycles perfluoroalkylés.

14 h 35, (2) MM. J. Duflos, G. Queguiner et P. Pastour :
Synthèses dans la série du N-méthyl pyrrole.

14 h 55, (3) MM. A. Bouanane, P. Lochon et J. Néel :
Synthèse de nouveaux composés hétérocycliques : les bi-benzothiazoles-6,6. Réaction avec les aldéhydes aromatiques et hétérocycliques. Propriétés des composés obtenus.

15 h 15, (4) MM. L. Ferrero, M. Decouzon et M. Azzaro :
Synthèses d'aziridines par réduction d'une série d'oximes α,β -insaturées cycliques.

15 h 35, (5) MM. A. Valla, M. Giraud et D. Molho :
Obtention de dihydropyranne-2 ones par activation thermique de certains acides pentadiène-2,4 et heptatriène-2,4,6 oïques.

15 h 55, (6) Mme A. Bonafos-Bastouill, Mlle M. Farines et M. J. Soulier :
Réactivité de dihydro-4,7 dioxepinnes-1,3.

Amphithéâtre de Saporta

Photochimie

14 h 15, (7) MM. J. P. Luttringer et J. Streith :
Photoisomérisation de diazépines-1,2 en diaza-bicyclo[3.2.0]heptadiènes ; propriétés physiques et chimiques de ces derniers.

14 h 35, (8) MM. A. Castellano, J. P. Catteau et A. Lablache-Combier :
Mécanisme de formation de radicaux semiquinoniques par irradiation de dérivés aromatiques à six chaînons dans du méthanol neutre et acidifié.

14 h 55, (9) MM. A. Castellano, J. P. Catteau, A. Lablache-Combier et B. Planckaert :
Photochimie de la phtalazine.

15 h 15, (10) MM. A. Enger, A. Feigenbaum, J. P. Pete et J. L. Wolfhugel :
Réactions photochimiques d'alcoxy cyclohexanones.

15 h 35, (11) MM. C. W. Jefford et F. Delay :
Fermeture électrocyclique du bicyclo[4.2.1]nona-2,4 diène.

15 h 55, (12) MM. Julliard et A. Guillemonat :
Réactions photochimiques du chlorure de nitrosyle sur les hydrocarbures : alcanes, cyclanes, alkylaromatiques.

Amphithéâtre Fabre

Mécanismes. Stéréochimie

14 h 15, (13) MM. J. Casanova et B. Waegell :
Décomposition de tosylhydrazones de cétones cycliques. Compétition entre réaction intermoléculaire et intramoléculaire.

14 h 35, (14) MM. P. Brun et B. Waegell :
Décomposition anormale de l'hypobromite d'hydroxy-3 méthyl-3 bicyclo[3.2.1]octane.

14 h 55, (15) MM. A. Baretta et B. Waegell :
Action du méthylate de sodium sur la bromo-2 bicyclo[3.2.1]octanone-3 et sur la bromo-2 diméthyl-6,6 bicyclo[3.1.1]heptanone-3.

15 h 15, (16) MM. A. Maujean, J. Wolfhugel et J. Chucho :
Thermolyse des liaisons interne et externe du cyclopropane en série homofurannique.

15 h 35, (17) MM. F. Collonges et G. Descotes :
Synthèse et isomérisation de vinylcyclopropylcarbinols.

15 h 55, (18) Mme M. Dupuis et M. Y. Noël :
Stéréosélectivité dans la formation de cyclobutanols par transposition d'alcools alpha-cyclopropaniques : effet stérique d'un substituant tertibutyle.

Jeudi 24 mai (matin)

Amphithéâtre Pasteur

Chimie organique physique. Mécanismes

9 h 15, (19) MM. J. P. Abudarham et W. Smadja :
Chlorures vinyliques. Étude par R.M.N.

9 h 35, (20) MM. D. Canet, J. J. Delpuech, M. R. Khaddar et P. Ribini :
Étude des équilibres de solvation par R.M.N. des noyaux 1H , ^{31}P , ^{13}C et ^{27}Al .

9 h 55, (21) MM. B. Bianchin et J. J. Delpuech :
Étude par R.M.N. de vitesse de transferts protoniques et d'inversion sur l'azote. Influence du solvant : chlorures d'ammonium et de pipéridinium dans le diméthylsulfoxyde (D.M.S.O.).

10 h 15, (22) MM. T. Drakenberg, S. Forsen et J. Sommer :
Influence de l'équilibre acide-base sur la barrière de rotation intramoléculaire dans les benzaldéhydes protonnés en milieu superacide.

10 h 35, (23) M. J. P. Bégué et Mlle D. Bonnet :
Influence du solvant sur la deshalogénéation par $AgSbF_6$ de cétones α -bromées.

Amphithéâtre de Saporta

Synthèse

9 h 15, (24) MM. C. W. Jefford, W. Broeckx, A. Roussel, U. Berger et J. C. Gehret :
La synthèse du norbornène, du norbornadiène et du quadricyclane difluorés en position 7.

9 h 35, (25) Mme I. Elphimoff-Felkin et M. P. Sarda :
Réduction de quelques alcools allyliques et de leurs dérivés en oléfines au moyen du zinc et de l'éther chlorhydrique.

9 h 55, (26) MM. D. Joulain et F. Rouessac :
Synthèse de dérivés du bicyclo[4.1.1]octane.

10 h 15, (27) MM. S. Geribaldi, G. Torri et M. Azzaro :
Proposition d'une nouvelle voie de synthèse asymétrique de cétones bicycliques β,γ -insaturées.

10 h 35, (28) MM. F. Le Goffic, A. Gouyette, Mlle C. Galliot et M. J. C. Faye :
L'alcool acétylénique comme groupe voisin.

Amphithéâtre Fabre

Chimie organique biologique

9 h 15, (29) M. F. Le Goffic, Mlle M. Chevereau et M. J. Davies :
Mise en évidence et étude d'une nouvelle acétyltransférase capable d'inactiver les antibiotiques aminosidiques.

9 h 35, (30) M. F. Le Goffic, Mme N. Moreau et Mlle M. Chevereau :
Purification de deux acétyltransférases inactivant les antibiotiques aminosidiques.

9 h 55, (31) M. R. Labia, Mme J. Andrillon et M. F. Le Goffic :
Dosage des β -lactamases par microacidimétrie couplée à l'ordinateur.

10 h 15, (32) MM. E. Noyer, J. Bascoul et A. Crastes de Paulet :
Transposition spinale en série stéroïde induite par arrachement spécifique d'atomes d'hydrogène axiaux : premier exemple de transposition spinale biomimétique.

10 h 35, (33) MM. B. Bodo, P. Hébrard, Mme L. Molho et M. D. Molho :
Structure de l'acide bourgéanique métabolite de deux lichens.

Jeudi 24 mai (après-midi)

Amphithéâtre Pythéas

Mécanismes

14 h 15, (34) M. C. Largeau et Mme E. Casadevall :
Influence d'un substituant β sur la différence de réactivité entre l'élimination anti et l'élimination syn dans les dérivés cyclohexaniques.

14 h 35, (35) MM. M. Lasperas, J. Taillades et A. Commeyras :
Recherches sur les conditions de synthèse des acides α -aminés selon Strecker.

14 h 55, (36) MM. J. P. Vidal, R. Granger, J. P. Girard, J. C. Rossi et J. P. Chapat :
Stéréosélectivité dans les réactions de composés cyclopentaniques. Comportement du système bicyclo[3.3.0]octanique trans dans quelques réactions d'addition.

15 h 15, (37) MM. C. W. Jefford, M. H. Laffer, C. Rimbault et A. F. Boschung :
La réaction de l'oxygène singulet avec des oléfines bicycliques méthylées.

15 h 35, (38) MM. C. Georgoulis et G. Mathieu :
Influence du précipité de chlorure d'argent sur l'évolution de la réaction entre chlorures allyliques et sels d'argent.

15 h 55, (39) Mlle C. Bédannin, MM. G. Lanchec et B. Blouri :
Recherches sur la chloration dirigée des hydrocarbures.

16 h 30, Conférence de la Division par M. C. A. Grob :
Mechanism of nucleophilic substitution on tertiary carbon.

Amphithéâtre Pasteur

Chimie organique physique

14 h 15, (40) MM. J. Cassan, P. C. Maria et M. Azzaro :
Étude d'hétérocycles contenant du phosphore par spectrométrie de masse. Spectres de masse de quelques dioxaphosphorinanes et dioxaphospholanes-1,3,2.

14 h 35, (41) MM. C. Marazano et P. Longevialle :
Réactions d'échange H—D au cours de la fragmentation en spectrométrie de masse de certaines amines tertiaires stéroïdiques.

14 h 55, (42) MM. P. Maroni, L. Cazaux, J. P. Gorrichon, P. Tisnes, J. G. Wolf et Y. Koudsi :
Calcul empirique des déplacements chimiques en série dioxannique. Applications à la détermination de configuration et à l'analyse conformationnelle.

15 h 15, (43) MM. C. Sablayrolles, J. P. Girard et J. P. Aycard :
Étude conformationnelle de la diméthyl-3,4 cyclopentanone trans. Spectres de R.M.N.

15 h 35, (44) Mlle C. Jauriguierry, Mme L. Lacombe et M. B. Roques :
Étude conformationnelle et signe de couplages dans le N-tBu-formyl-3 pyrrole.

15 h 55, (45) MM. J. Brugidou, H. Christol et R. Sales :
Dédoublément et détermination du pouvoir rotatoire spécifique maximal de cétones et de glycols.

Amphithéâtre de Saporta

Organométalliques

14 h 15, (46) MM. F. X. de Charentenay et J. Otton :
Application de nouveaux dérivés des carboxylates de métaux de transition à la catalyse de polymérisation stéréospécifique du butadiène-1,3.

14 h 35, (47) MM. G. Emptoz et F. Huet :
Étude de réactions d'organométalliques du groupe II sur des composés à hydrogène mobile.

14 h 55, (48) Mme M. Joanny, P. Mazerolles et Mlle G. Tourrou :
Synthèse de dérivés cycliques polysiliciés (et germaniés) β -éthyléniques.

15 h 15, (49) M. J. Bertrand, Mmes N. Cabrol et Y. Maroni-Barnaud :
Regio et stéréosélectivité dans les additions de dérivés magnésiens de cétones sur des systèmes carbonyles conjugués.

15 h 35, (50) MM. M. Dagonneau et J. Vialle :
Action des organomagnésiens vinyliques et allyliques sur quelques thiocétones. Cyclisation de thiols β,γ -éthyléniques.

15 h 55, (51) MM. C. Georgoulis et J. M. Valery :
Étude comparative de la réaction du cyclohexène avec le couple carboxylate d'argent-iode et le couple acétate mercurique-iode.

Amphithéâtre Fabre

Chimie organique biologique

14 h 15, (52) MM. M. Petitou et M. P. Sinay :
Synthèse du dioside acétamido-2 désoxy-2 O-(d-D-glucopyrannosyl)-6-D-galactopyrannose.

14 h 35, (53) MM. J. R. Pougny, M. P. Sinay et Mme G. Hajdukovic :
Synthèse, propriétés et conformation des chlorures de tri-O-chloro-sulfonyl-2,3,4 β - (et α)-L-fucopyrannosyle.

14 h 55, (54) MM. J. R. Pougny et M. P. Sinay :
Synthèse des diosides acétamido-2 désoxy-2 O-(d-L-fucopyrannosyl)-6 (ou -4)-D-glucopyrannose.

15 h 15, (55) MM. J. L. Barascut et J. L. Imbach :
Recherche sur les nucléosides de synthèse.

15 h 35, (56) Mmes A. Kolb, C. Gouyette, MM. G. Barnathan, T. Huynh Dinh et J. Igolen :
Cyanoglycosides : intermédiaires pour la synthèse de nouveaux C-nucléosides.

15 h 55, (56bis) MM. S. R. Sarfati et L. Szabo :
Synthèse de l'acide O-(β -D-glucopyranosyl)-5 désoxy-3 octulosonique.

Vendredi 25 mai (matin)

Amphithéâtre Pasteur

Chimie organique physique

9 h 15, (57) MM. M. Rouillard, N. Giulieri et M. Azzaro :
Étude structurale d'une série homologue de phénoxazines et phénothiazines.

9 h 35, (58) MM. R. Gugliemetti, F. Garnier, P. Appriou et F. Mantiene :
Influence de la structure sur la cinétique de décoloration thermique et le spectre d'absorption de benzospiropyranes photochromes.

9 h 55, (59) MM. J. M. Kern et P. Lochert :
Oxydation anodique à l'électrode de platine d'ions énolates α -cyanés.

10 h 15, (60) Mme D. Bauer et M. A. Foucault :
Mélanges nitrométhane-chlorure d'aluminium : propriétés oxydantes et acidité.

10 h 35, (61) MM. C. Chevrot, J. C. Folest, M. Troupel et J. Périchon :
Détermination des propriétés basiques et réductrices de solutions d'organomagnésiens dans le tétrahydrofuranne.

Amphithéâtre de Saporta

Radiobiologie. Radicaux

9 h 15, (62) Mlle R. Ducolomb, MM. J. Cadet et R. Téoule :
Radiochimie de dérivés des acides nucléiques : effets du rayonnement γ sur l'acide uridylique.

9 h 35, (63) M. M. Polverelli, Mlle R. Ducolomb, MM. J. Cadet et R. Téoule :
Irradiation gamma de la cytosine en solution aqueuse aérée.

9 h 55, (64) MM. R. Téoule, A. Bonicel, C. Bert, J. Cadet et M. Polverelli :
Radiochimie des acides nucléiques, irradiation γ de l'A.D.N. en solution aqueuse aérée.

10 h 15, (65) M. J. Fossey :
Réaction de substitution homolytique : influence de la structure du radical.

10 h 35, (66) MM. M. Lebreton, G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger :
Mise en évidence de la polarité des radicaux thiazolyl-2 diversement substitués en position-5.

Amphithéâtre Fabre

Synthèse

9 h 15, (67) M. G. Bueno :
Contribution à l'étude de la réactivité du dibromotriphénylphosphorane vis-à-vis des cétones comportant en β un groupement électro-attracteur.

9 h 35, (68) MM. H. Christol, H. J. Cristau, J. P. Joubert et M. Soleiman :
Synthèse et réactivité des sels d'éthynyltriphénylphosphonium.

9 h 55, (69) MM. R. Nabet et R. Guedj :
Nouvelle synthèse sélective d'esters β -fluorés.

10 h 15, (70) MM. Mehpet Acar, A. Cornelis, P. Laszlo et Ch. Pasquet :
Une réaction d'addition-fragmentation du tétracyanoéthylène.

10 h 35, (71) MM. J. C. Doré et C. Viel :
Nitration de dérivés stilbéniques α -substitués et styréniques β -substitués par le bioxyde d'azote : obtention sélective de nouvelles séries de dérivés nitrés substitués et généralisation de la méthode à la préparation de séries nitrées connues mais d'accès difficile.

Division de chimie physique et chimie minérale (Résumés des communications, page 81)

Mercredi 23 mai (après-midi)

Amphithéâtre Hadamard

14 h 30, (1) MM. J. C. Bouloux et J. Galy :
Une série inédite d'hypovanadates : CaV_nO_{2n+1} ($n = 1, 2, 3, 4$).

14 h 50, (2) Mme D. Mercurio et M. B. Frit :
Sur le polymorphisme des vanadates de cuivre (II).

15 h 10, (3) MM. M. Quarton, J. Angenault et A. Rimsky :
Structure cristalline de α - $Hg_2V_2O_7$.

15 h 30, (4) Mme E. Bordes et M. P. Courtine :
Propriétés structurales et thermodynamiques de nouvelles phases VPO_x ($4,50 < x < 5$).

15 h 50, (5) MM. J. Darriet et J. Galy :
Évolution structurale des phases $MVTeO_5$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$ et Ag).

16 h 10, (6) MM. G. Desgardin, J. P. Fayolle et B. Raveau :
Sur de nouveaux oxydes ternaires non stœchiométriques d'euporium divalent de type « bronzes oxygénés de tungstène ».

16 h 30, Conférence de la Division par M. C. B. Alcock :
Caractérisation des systèmes binaires par l'intermédiaire de leurs propriétés thermodynamiques.

Amphithéâtre Ampère

14 h 30, (7) MM. J. J. Bonnet et Y. Jeannin :
Étude cristallographique comparée de quelques composés de coordination de l'histamine avec des métaux de la première série de transition et de l'ion histaminium.

14 h 50, (8) M. M. F. Ludmann-Obier, Mme M. Dartiguenave et M. Y. Dartiguenave :
Pentacoordination : préparation et étude spectroscopique de nouveaux complexes pentacoordinés du nickel (II) et de la triméthylstibine.

15 h 10, (9) MM. R. Louis et R. Weiss :
Macrocycles pentadendates : propriétés complexantes vis-à-vis des métaux de transition.

15 h 30, (10) MM. P. Kalck, A. Maisonnat et R. Poilblanc :
Préparation et étude d'une série de composés dinucléaires du rhodium (I) $[RhCl(CO)PR_3]_2$.

15 h 50, (11) MM. J. P. Barbier et R. Hugel :
Coordination du manganèse (II) : complexes avec l'urée et les dérivés substitués de l'urée.

16 h 10, (12) Mme S. Hubert, MM. M. Hussonnois et R. Guillaumont :
Obtention des éléments 99 et 100 et détermination de quelques constantes de complexation.

Amphithéâtre Cabannes

14 h 30, (13) MM. M. Comtat et J. Mahenc :
Absorption de l'oxygène dans le mélange sulfate-disulfate de potassium fondu en présence d'oxysulfate de vanadium.

14 h 50, (14) MM. H. F. Ayedi, P. Touzain et J. Besson :
Cinétique d'oxydation du sodium, du potassium et de leurs amalgames par le dioxyde de soufre.

15 h 10, (15) MM. Y. Berthier, M. Perdereau et J. Oudar :
Adsorption du soufre sur le platine et interaction de l'oxygène avec la couche d'adsorption.

15 h 30, (16) MM. A. Lebugle et G. Montel :
Sur les différents processus d'oxydation des diborures de zirconium, d'hafnium et de titane.

15 h 50, (17) MM. G. Nouet, J. Vicens et A. Deschanvres :
Premiers stades de nitruration et d'oxydation des métaux cubiques centrés vanadium et tantale.

16 h 10, (18) MM. C. Coddet, P. Sarrazin et J. Besson :
Cinétique d'oxydation de l'alliage Ta_6V_4 par l'oxygène sec.

Jeudi 24 mai (matin)

Amphithéâtre Hadamard

9 h 15, (19) MM. J. Fischer, L. Ricard et P. Toledano :
Un nouveau type structural d'hétéropolyanions; structure cristalline de $(NH_4)_5[(MoO_3)_5(PO_4)(HPO_4)] \cdot 3H_2O$.

9 h 35, (20) MM. N. Baffier et M. Huber :
Distribution cationique des manganites spinelles du type $XY_xMn_{2-x}O_4$ où $X = Cu, Co, Ni$ et $Y = Cr, Fe$. Application à la stabilisation octaédrique des ions des métaux de transition de la première série.

9 h 55, (21) M. J. Sériot et Mme F. Gaume-Mahn :
Utilisation du spectre d'excitation de l'ion Mn^{2+} à l'étude structurale des germanates Mg_2GeO_4 et Zn_2GeO_4 .

10 h 15, (22) MM. B. Monnaye, C. Garrault et G. Perez :
Sur une nouvelle famille de composés apparaissant dans le pseudobinaire $Li_4GeO_4 - MO$ avec $M(II) = Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ et Cd .

10 h 35, (23) Mme Olivier-Fourcade, MM. M. Ribes, E. Philippot et M. Maurin :
Étude structurale dans la série des thiocomposés : thiogermanates à chaînes infinies.

Amphithéâtre Ampère

9 h 15, (24) MM. J. Y. Calves et J. E. Guerschais :
Exemples d'isomères avec des peroxocomposés (coordinence 7).

9 h 35, (25) MM. C. Chavant, G. Constant, J. C. Daran, Y. Jeannin et R. Morancho :
Étude des composés de coordination $NbCl_5(HCN)$ et $NbOCl_3(CH_3CN)_2$.

9 h 55, (26) Mlle C. Scampucci et M. J. G. Riess :
Synthèse des halogénures de monoéthylniobium (V) et tantale (V) et de leurs complexes.

10 h 15, (27) MM. A. Goiffon et B. Spinner :
Existence d'une polymérisation de degré élevé dans les solutions aqueuses des sels alcalins du niobium (V).

10 h 35, (28) Mme L. G. Hubert-Pfalzgraf, M. Postel et M. J. G. Riess :
Mise en évidence d'un alcoxyde mixte $NbTa(OCH_3)_{10}$ en équilibre dynamique avec les alcoxydes symétriques $Nb_2(OCH_3)_{10}$ et $Ta_2(OCH_3)_{10}$. Discussion du mécanisme d'échange.

Amphithéâtre Cabannes

9 h 15, (29) MM. J. L. Bonardet et J. P. Fraissard :
Applications de la résonance magnétique nucléaire moyenne résolution aux équilibres chimiques en phase hétérogène : étude de l'ammoniac adsorbé sur un gel de silice.

9 h 35, (30) Mme R. Beaumont, M. B. H. Ha et Mlle D. Barthomeuf :
Propriétés des zéolithes du type faujasite. Influence similaire de la teneur en aluminium sur leurs capacités acide et adsorbante.

9 h 55, (31) MM. C. Pérès, S. Partyka, F. Rouquérol et J. Rouquérol :
Étude calorimétrique de l'adsorption physique : mise en évidence de la migration lente d'une phase adsorbée à 77 K.

10 h 15, (32) Mme D. Debrun, Mlle M. François, MM. Y. Grillet et H. Guérin :
De la chaleur isostérique d'adsorption du dioxyde de soufre sur divers adsorbants carbonés ou non.

10 h 35, (33) MM. Z. Kessaissia et L. Robert :
Théorie de l'adsorption du mélange benzène-cyclohexane sur le gel de silice.

Jeudi 24 mai (après-midi)

Amphithéâtre Hadamard

14 h 30, (34) MM. A. Gleizes et Y. Jeannin :
Phases non stœchiométriques ternaires $Zr(Se_xTe_{1-x})_2$ et $Zr(S_xSe_{1-x})_2$.

14 h 50, (35) M. J. F. Brice :
Hydruronitrures à caractère ionique : Li_4NH , M_2NH
($M = Ca, Sr, Ba$).

15 h 10, (36) MM. J. B. Goodenough, G. Demazeau,
M. Pouchard et P. Hagenmuller :
Sur deux nouvelles phases oxygénées du cuivre trivalent.

15 h 30, (37) M. J. P. Boilot, Mlle J. Théry
et M. R. Collongues :
Phases de type alumine β et β'' dans le système
 $Na_2O - Ga_2O_3$.

15 h 50, (38) MM. S. Peytavin, C. Avinens, L. Cot et
M. Maurin :
Systématique structurale des sels doubles
 $M_2^I M^{II} (AB_4)_2 \cdot xH_2O$.

16 h 10, (39) M. J. M. Manoli :
Étude cristallographique des sulfates doubles
 $A^I B^{III} (SO_4)_2 \cdot nH_2O$ (avec $n = 4, 2$ ou 0) issus de la
déshydratation thermique des aluns des éléments du
groupe IIIb.

16 h 30, (40) MM. A. Tschudy, H. Kessler et
A. Hatterer :
Contribution à l'étude des produits de réaction du sodium
gazeux sur les oxydes Fe_2O_3 et $NaFeO_2$.

16 h 50, (41) MM. F. Chassagneux et A. Rousset :
Préparation et étude des solutions solides entre l'aluminate
de fer (II) et le chromite de fer (II).

17 h 10, (42) Mme M. Louër, MM. D. Louër et
D. Grandjean :
Classification structurale des hydroxynitrates de nickel et
de zinc.

Amphithéâtre Ampère

14 h 30, (43) MM. R. J. Gillespie, B. Landa et
G. J. Schrobilgen :
Nouveaux composés du xénon et du krypton
 $XeOF_3^+ Sb_2F_{11}^-$, $XeO_2F^+ Sb_2F_{11}^-$, $XeF_7^+ Sb_2F_6^-$, $Kr_2F_3^+ SbF_6^-$ et
 KrO_2 .

14 h 50, (44) MM. J. L. Pascal et A. J. Potier :
Synthèse et analyse structurale du dioxyde de brome.

15 h 10, (45) MM. B. Cutforth, R. J. Gillespie, P. Ireland
et P. K. Ummat :
Nouveaux cations du mercure : Hg_3^{2+} , Hg_4^{2+} et $Hg_n^{0,95+}$.

15 h 30, (46) MM. P. Braunstein, R. J. H. Clark et
R. S. Nyholm :
Préparation et étude des complexes contenant les ions
 $AuCl_2^-$, $AuBr_2^-$ et AuI_2^- .

15 h 50, (47) MM. M. Muller, R. J. H. Clark et
R. S. Nyholm :
Complexes pentafluorothiophénolés à liaisons platine
(ou or), antimoine.

16 h 10, (48) MM. M. Burgard et J. M. Friedt :
Étude de complexes moléculaires du type $SbCl_3L$
($L =$ coordina-t oxygène ou azote donneur) par
spectroscopie Mössbauer de ^{121}Sb . Comparaison avec des
résultats partiels de résonance quadripolaire nucléaire.

16 h 30, (49) MM. R. Heimburger et J. F. Leroy :
Étude vibrationnelle de composés dimères de
l'antimoine (V) de formule $(SbCl_4Y)_2$.

16 h 50, (50) MM. N. Habibi, R. Fourcade et
G. Mascherpa :
Évolution structurale dans les fluoroantimonates (III)
simples et doubles.

17 h 10, (51) MM. J. Lemerle et J. Lefebvre :
Étude de la formation de polyantimoniates en milieu
faiblement acide.

Amphithéâtre Cabannes

14 h 30, (52) MM. P. R. Philip et C. Jolicœur :
Propriétés thermodynamiques et spectroscopiques des
solutions aqueuses de bromures de tetraalkyl
ammonium.

14 h 50, (53) M. M. Chabanel et Mlle C. Ménard :
Étude de paires d'ions par spectrométrie infrarouge.

15 h 10, (54) MM. R. Panossian et J. Haladjian :
Association paranitrophénol-paranitrophénolate de
sodium en milieu méthanolique.

15 h 30, (55) Mme M. F. Pelliccia-Galand et
M. J. Hurwic :
Recherches diélectriques sur les interactions
moléculaires entre benzène et dioxane.

15 h 50, (56) MM. M. Broussely et J. C. Goudeau :
Comportement électronique du nickel en milieu
hydrazine.

16 h 10, (57) M. I. Khalil et Mme M. M. Petit-Ramel :
Étude potentiométrique et polarimétrique des complexes
maliques du cuivre et de l'uranyle.

16 h 30, (58) MM. J. P. Brunette et M. J. F. Leroy :
Mise en évidence et caractérisation des ions $MoOCl_4Br^{2-}$
et $WOCl_4Br^{2-}$.

16 h 50, (59) MM. J. C. Le Gal et J. L. Dorémieux :
Influence des conditions de précipitation sur la nature
des coprecipités d'oxalates de nickel et de cuivre et de
leurs produits de réduction.

17 h 10, (60) MM. T. Baratali, J. C. Heughebaert et
G. Montel :
Influence des ions magnésium sur la constitution et les
propriétés du phosphate tricalcique précipité.

Vendredi 25 mai (matin)

Amphithéâtre Hadamard

9 h 15, (61) MM. J. Choisset, A. Deschanvres,
M. Goreaud et B. Raveau :
Évolution structurale de nouveaux germanates et silicates
de type wadeite ou de structure apparentée.

9 h 35, (62) MM. G. Coffy et A. Tranquard :
Mise en évidence et étude d'une solution solide d' H_2O
dans T_1F .

9 h 55, (63) MM. Y. Piffard, M. Bouchama, R. Marchand
et M. Tournoux :
Rôle stéréochimique du doublet solitaire du thallium (I)
dans la structure cristalline de composés oxygénés riches
en thallium : Tl_3BO_3 ; $Tl_6Si_2O_7$; $TlSbO_3$.

10 h 15, (64) M. S. Kabré, Mme M. Julien-Pouzol et
Mlle M. Guittard :
Nouvelle famille de composés du thallium monovalent
et des terres rares, de formules générales $LTIX_2$,
($X = S, Se, Te$).

10 h 35, (65) MM. Y. Oddon et A. Tranquard :
Les sulfites de thallium.

Amphithéâtre Ampère

9 h 15, (66) MM. L. Diop, C. Belin et J. Potier :
Protonation et liaisons hydrogène dans l'état solide; interaction acide-base.

9 h 35, (67) MM. C. Jouany, G. Jugie et J. P. Laurent :
Compétition entre différents sites nucléophiles appartenant à la même base de Lewis.

9 h 55, (68) MM. R. Dorschner et G. Kaufmann :
Étude théorique LCAO MO de la trisdiméthylaminophosphine $P(N(CH_3)_2)_3$ et de quelques dérivés $XP(N(CH_3)_2)_3$, ($X = O, S, BH_3$).

10 h 15, (69) MM. Basso-Bert, R. Choukroun et Mme D. Gervais :
Sur l'acidité de Lewis de composés du titane (IV) et du vanadium (V) : échelle d'acidité apparente basée sur la spectrographie R.M.N.

10 h 35, (70) MM. J. C. Pierrard, J. Rimbault et R. Hugel :
Équilibres de redistribution concernant les halogénures de cobalt (II) en présence de triphénylphosphine et de triphénylphosphine oxyde.

Amphithéâtre Cabannes

9 h 15, (71) MM. J. P. Dumoulard et R. Perrot :
Action du chlorure de nitrosyle et de l'oxyde d'azote (IV) sur l'oxyde d'argent Ag_2O .

9 h 35, (72) MM. R. Bes, G. Lacoste, R. Routie et A. Savall :
Mise en évidence d'un potentiel de seuil lors de la décomposition des oxydes d'azote dans un champ électrique alternatif.

9 h 55, (73) MM. S. Fouche, J. C. Goudeau et J. L. Carreau :
Étude de la décomposition catalytique de l'hydrazine liquide dans un réacteur statique à volume constant.

10 h 15, (74) MM. A. Ghorbel, C. Hoang-Van et S. J. Teichner :
Rôle des sites oxydants et réducteurs dans l'isomérisation du butène-1 au contact de l'alumine amorphe.

10 h 35, (75) MM. S. Combet et J. Lleras :
Étude de l'anhydrisation thermique de l'acide polyacrylique.

Vendredi 25 mai (après-midi)

Amphithéâtre Hadamard

14 h 30, (76) MM. J. Ravez et P. Hagenmuller :
Influence de la substitution du fluor à l'oxygène sur les propriétés diélectriques de quelques composés ferroélectriques de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques ».

14 h 50, (77) MM. G. Courbion, C. Jacoboni et R. De Pape :
Ordre cationique 1/3 dans les pyrochlores fluorés de l'aluminium.

15 h 10, (78) MM. H. Brusset, Nguyen Quy Dao et S. Chourou :
Structure cristalline du complexe $K_5(UO_2)_2F_9$.

15 h 30, (79) MM. A. Vedrine, L. Baraduc et J. C. Cousseins :
Sur une nouvelle famille de composés $M(II)M(IV)Li_2F_8$ de structure apparente à celle de la scheelite.

15 h 50, (80) MM. J. P. Laval et B. Gaudreau :
Sur quelques systèmes $ZrF_4 - MF_2$ ($M = Sr, Ba, Pb$).

16 h 10, (81) M. M. Vlasse :
Étude cristalochimique des quelques oxyfluorures de type MoF .

16 h 30, (82) MM. A. Tressaud et N. Bartlett :
Les fluorures d'iridium : synthèse, propriétés cristalochimiques et magnétiques du tétrafluorure IrF_4 .

16 h 50, (83) MM. M. Poulain et J. Lucas :
Étude structurale des fluorozirconates de terres rares $LnZrF_7$.

Amphithéâtre Ampère

14 h 30, (84) MM. M. Kanafer, J. Rivet et J. Flahaut :
Étude des systèmes ternaires : $Cu - Ge - S$ et $Cu - Sn - S$ par A.T.D. et analyse radiocristallographique.

14 h 50, (85) MM. Y. Monteil et H. Vincent :
Diagramme de phase du système $P - Se$.

15 h 10, (86) MM. E. Karmazsin et M. Murat :
Résolution de quelques problèmes pratiques concernant les mesures de résistivité électrique des solides.

15 h 30, (87) MM. F. Colin et R. Collongues :
Utilisation d'une méthode front chaud pour l'élaboration de dépôts cristallins à partir d'une phase vapeur.

15 h 50, (88) MM. A. M. Zahra et M. Laffitte :
Mécanismes de précipitation dans des solutions solides à base d'aluminium.

16 h 10, (89) MM. R. Castanet et M. Laffitte :
Le système or-tellure : étude préliminaire.

16 h 30, (90) Mme S. Aléonard, M. Labeau et Mme Y. Le Fur :
Étude du système $KF - ErF_3$.

16 h 50, (91) M. J. C. Elkaim, Mlle S. Pace, MM. J. Guion et J. G. Riess :
Un schéma d'additivité des énergies d'interaction entre paires de liaisons, appliqué aux équilibres de redistribution dans le III^e groupe. Première évaluation des énergies d'interaction.

17 h 10, (92) MM. J. Ladet et F. Moya :
Hétérodifusion au voisinage du point de fusion dans le cuivre et l'argent.

Amphithéâtre Cabannes

14 h 30, (93) MM. G. Cros, J. P. Laurent et J. P. Costes :
Mise en évidence d'un équilibre entre les trialcobaltobore et leurs produits d'oxydation.

14 h 50, (94) MM. J. Durand, W. Granier, L. Cot, C. Avinens et M. Maurin :
Sur une nouvelle famille d'oxyfluorés du P (V) : les fluorophosphates alcalins, dimensions et configurations de l'ion PO_3F^{2-} .

15 h 10, (95) MM. J. P. Huvenne et P. Legrand :
Contribution à l'étude structurale de Cs/Cl_4 .

15 h 30, (96) MM. H. Baussart et J. M. Leroy :
Caractérisation des phénomènes d'interaction entre les spinelles $Ni_{1-x}Co_{2+x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) et les gaz partenaires : oxygène-éthylène.

15 h 50, (97) MM. M. Nogués et P. Poix :
Effet Jahn-Teller coopératif dans le système $Mn_3O_4 - Mn_2SnO_4$.

16 h 10, (98) MM. M. Nardin, G. Lorthioir, M. Barberon, R. Madar, Mme E. Fruchart et M. R. Fruchart :
Influence du gallium sur les déformations cristallographiques de $GeCr_3N$ et $GeMn_3N$.

16 h 30, (99) MM. R. Bardel et M. Soustelle :
Cinétique de la décomposition du carbonate d'argent.

16 h 50, (100) MM. J. Haladjian et J. Rozière :
Étude par spectroscopie de vibration des hexahydroxodialuminate et digallate de potassium.

17 h 10, (101) Mme O. K. Moune et M. P. Caro :
Étude de quelques sels de néodyme de polyacides organiques à l'état solide par les méthodes optiques.

Amphithéâtre Cartan

14 h 30, (102) M. F. Molleyre et Mme M. Bastick :
Oxydation de fibres de carbone par l'oxygène et le dioxyde de carbone.

14 h 50, (103), MM. J. P. Bourgeois et M. Lenzy :
Sur les propriétés catalytiques des phosphates. Les phosphates de calcium-nickel. Recherche des phases actives en déshydrogénation.

15 h 10, (104) MM. R. Combarieu, M. Coutureau et Mme D. Gervais :
Étude par spectrographie de R.M.N. du 1H et du ^{19}F de complexes du titane (IV) avec des β -dicétones et des β -cétosters.

15 h 30, (105) MM. D. U. Robert, J. Costa et J. G. Riess :
Diastéréotopie des atomes de fluor axiaux dans certains fluorophosphoranes.

15 h 50, (106) MM. M. Le Blanc, G. Santini, F. Jeanneaux, J. Guion et J. G. Riess :
Action des perfluoroalkylcuivreux sur quelques systèmes insaturés.

16 h 10, (107) Mlle F. Haurez et M. J. J. Tondeur :
Cinétique de la réaction de l'aniline avec le p-chloranile.

16 h 30, (108) M. J. P. Goiffon, Mlle O. Hacini et M. L. Robert :
Capacité d'absorption des gels de silice vis-à-vis du benzène en phase liquide.

Division de l'enseignement de la chimie (Résumés des communications, page 103)

Mercredi 23 mai

Amphithéâtre de l' I.P.S.O.I.

De 14 h 15 à 16 h 15

(1) M. E. Pluma (Glaverbel, 6040 Jumet) :
Expériences dans le domaine de la formation permanente au niveau universitaire.

(2) Mme Blais, MM. Blondet, Castagna, Dumas, Fourre, Guérin et Gomel (Laboratoire de physicochimie des diélectriques, Université de Poitiers) :
Recherche sur l'élaboration d'une nouvelle méthode pédagogique : enseignement au niveau du 1^{er} cycle.

(3) M. H. Latreille (I.N.S.A., Université Claude-Bernard, Villeurbanne) :
Tendances actuelles dans l'enseignement de la chimie aux U.S.A.

(4) M. J. Livage (E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris) :
Compte rendu d'un séminaire sur l'enseignement des sciences dans les années 1980.

Jeudi 24 mai

Amphithéâtre de l' I.P.S.O.I.

De 9 h 15 à 10 h 45

(5) M. J. Barbe (Faculté de Médecine et de Pharmacie de Marseille) :
A propos d'un enseignement raisonné de chimie minérale.

(6) MM. A. Cornelis, J. Grandjean et P. Laszlo (Institut de Chimie, Université de Liège au Sart-Tilman, 4000 Liège) :
Ce que permettent les montages audio-visuels.

(7) M. Viovy (E.N.S., Saint-Cloud) :
Le point sur les travaux de la Commission Lagarrigue.

Jeudi 24 mai

Amphithéâtre de l' I.P.S.O.I.

De 14 h 15 à 16 h 15

(8) M. P. Belin (Laboratoire de chimie physique, Université de Tours) :
L'enseignement de la thermodynamique chimique en vue des études de biologie.

(9) MM. J. H. Basso, D. Cabrol et C. Cachet (Groupe de recherche pédagogique en chimie, U.E.R. D.M., Université de Nice) :
Représentation stéréoscopique des orbitales atomiques pures et hybrides.

Discussions organisées par la Division autour de quelques thèmes d'actualité.

Résumés des conférences et communications

Division de chimie analytique

Exposé

Vers un bureau communautaire de références. Esquisse de ses objectifs et de sa structure, par M. H. Laurent

Que ce soit à des fins de recherche, de développement ou d'échanges commerciaux, les caractéristiques des produits issus des laboratoires comme de l'industrie doivent être déterminées avec exactitude et précision. A cet effet, les laboratoires disposent d'une large gamme d'équipements et de méthodes, parfois normalisés, dont la fidélité doit être périodiquement vérifiée. En fait, la diversité des moyens est telle, leur mise en œuvre si variée, qu'il est difficile de savoir *a priori* si

tous les interlocuteurs parlent la même langue. De plus, les disparités des normes, prescriptions administratives et réglementaires ainsi que des méthodes de vérification de conformité à ces normes et règlements introduisent de sérieux obstacles non tarifaires aux échanges commerciaux et perturbent le fonctionnement du Marché Commun. Dans cette perspective, la Commission des Communautés Européennes a proposé au Conseil des Ministres la création d'un instrument technique européen, le Bureau Communautaire de Références (B.C.R.) susceptible de contribuer à la solution des difficultés précitées.

A l'heure actuelle, la mission de ce Bureau pourrait se résumer comme suit :

tenue à jour de l'inventaire des possibilités et besoins en matière de substances de référence, mise à disposition de la recherche et de l'industrie des « étalons » ou substances de référence dont le besoin a été clairement identifié,

développement des méthodes de fabrication et de mesure nécessaires à la certification de ces substances de référence,

participation et/ou initiatives dans le domaine de la caractérisation des produits,

soutien technique aux services de la Commission dans le cadre de l'élaboration de directives visant, notamment, à faciliter les échanges intracommunautaires, à assurer la protection de l'environnement et de la santé publique, à mieux gérer le tarif douanier commun.

Vu l'ampleur de la tâche et la nécessité d'éviter les doubles emplois, ce B.C.R. s'appuiera, en les coordonnant, sur toutes les compétences disponibles : un Comité de gestion, appuyé par des Groupes de travail, définira les objectifs à atteindre et les moyens nécessaires,

un Secrétariat permanent sera responsable de l'exécution du programme,

les travaux seront exécutés par les laboratoires compétents (nationaux et communautaires) et partiellement financés, en ce qui concerne les laboratoires nationaux, par des fonds communautaires.

La communication présente les résultats des enquêtes effectuées en 1971 et 1972, les travaux en cours et les objectifs à atteindre au cours des trois prochaines années.

(Commission des Communautés Européennes, Ispra)

Communications

1. Sur le dosage fluorimétrique de la chlorpromazine et de la lévomépromazine, par MM. A. Gayte-Sorbier et Ch. B. Airaud

Les auteurs étudient la possibilité d'un dosage fluorimétrique pour la chlorpromazine, ou chloro-2 (diméthylamino-3 propyl)-10 phénothiazine, et la lévomépromazine, ou méthoxy-2 (méthyl-2 diméthylamino-3 propyl)-10 phénothiazine.

Les modalités du choix des filtres primaire et secondaire sont tout d'abord précisées. Puis est étudiée l'influence du pH sur l'intensité de la fluorescence : celle-ci est maximale pour des pH compris entre 2 et 5. Au delà de cette dernière valeur, la fluorescence diminue faiblement, puis les dérivés deviennent insolubles vers pH 7,5-8. A pH inférieur à 2, la forte acidité favorise l'oxydation des molécules. Les dosages seront donc généralement effectués à pH 3.

La relation entre la concentration et l'intensité de la fluorescence est linéaire entre 2 et 50 mg/l. Les courbes s'infléchissent pour des concentrations plus importantes par suite de l'effet de filtre interne. Ces résultats ont conduit à réaliser les gammes d'étalonnage entre 2 et 18 mg/l.

Les effets de divers solvants organiques sont également analysés : dans les conditions expérimentales retenues, pour une concentration donnée et une forme définie (base, maléate, acide), la fluorescence varie selon la nature du solvant.

Enfin, l'influence de divers réducteurs couramment utilisés pour éviter l'oxydation des dérivés phénothiaziniques est étudiée.

Les résultats obtenus ont été appliqués au dosage des deux molécules dans les spécialités pharmaceutiques.

(Laboratoire de contrôle, Pharmacie de l'Hôtel-Dieu, 6, place Daviel, 13224 Marseille Cedex 1 et Laboratoire de chimie analytique et d'hydrologie, Faculté de Pharmacie, 27, boulevard Jean-Moulin, 13385 Marseille Cedex 4)

2. Dosage fluorimétrique de mélanges d'œstrogène et de progestatif,

par M. J. Pastor et Mmes A. M. Pauli et N. Papocchia

Résumé non parvenu.

3. Propriétés acido-basiques de quelques cations métalliques en milieu hydro-pyridinique,

par M. J. L. Brisset

Une série de solutions tamponnées a été préparée dans des mélanges eau-pyridine de teneur variable en amine ($9,6 \leq x \leq 68,2$ % en masse). Ces tampons ont permis de contrôler l'acidité dans chaque solvant mixte, ce qui entre autres applications, a rendu possible l'étude de réactions électrochimiques mettant en jeu des protons (des réductions de quinones par exemple).

A la suite de mesures polarographiques, les diagrammes potentiel-pH relatifs à plusieurs cations métalliques ont pu être établis. Ils font apparaître que les cations solvatés présentaient plusieurs acidités, dues à la présence de coordinats aqueux, malgré les propriétés fortement complexantes du solvant. Les acidités successives d'un même cation varient dans le même sens à mesure que le solvant s'enrichit en pyridine, mais la différence des pKa décroît. Cette propriété démontre que les cations métalliques solvatés ont un comportement tout à fait original par rapport aux familles d'indicateurs acido-basiques organiques.

(Laboratoire de physicochimie des solutions, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)

4. Établissement d'une échelle de pH dans la pyrrolidone-2 et comparaison avec celle obtenue dans la N-méthylpyrrolidone,

par M. J. L. Mouton et Mme C. Sinicki

Nous nous sommes proposé d'établir une échelle de pH dans la pyrrolidone-2 et de la comparer respectivement à celle de l'eau, solvant protonique, et à celle de la N-méthylpyrrolidone, solvant aprotique isodieléctrique de la pyrrolidone-2.

Les constantes de dissociation des couples acide-base étudiés ont été obtenues par spectrophotométrie ou par potentiométrie à l'électrode à hydrogène (référence : $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}/\text{LiCl}_{\text{sat}}$).

Le domaine de pH utilisable dans la pyrrolidone-2 s'étend sur 17,5 unités environ ; il est limité, vers les valeurs élevées de pH, par les propriétés acides du solvant. D'après l'hypothèse de Strehlow, le proton serait plus solvaté par l'amide que par l'eau ($pI = + 5,8 \pm 0,3$) ce qui entraîne un décalage correspondant de l'échelle de pH par rapport à celle de l'eau.

La comparaison des échelles dans la pyrrolidone-2 et dans la N-méthylpyrrolidone fait apparaître un

comportement identique de ces deux solvants vis-à-vis des couples acide-base.

(Laboratoire de chimie analytique C.N.R.S.-I.N.S.A., 20, avenue A.-Einstein, 69621 Villeurbanne, et Centre de chimie analytique, Université de Lyon I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69100 Villeurbanne)

5. *Étude électrochimique des solutions de chlorosulfates dans le nitrométhane,*
par MM. J. C. Fischer, G. Delesalle, Y. Auger et M. Wartel

Les chlorosulfates se dissocient suivant :



Cet équilibre peut être déplacé par utilisation d'un accepteur de SO_3 ou de Cl^- . Dans ce travail, nous nous intéressons plus spécialement à l'ion Cl^- . L'étude est effectuée par le tracé de courbes intensité-potential : avec une électrode indicatrice d'argent on a :



avec une électrode indicatrice de platine on a :



L'étude de l'oxydation de l'argent en présence de SO_3Cl^- nous a permis de calculer la constante de dissociation K du chlorosulfate selon (I). Un phénomène de passivation lors de l'oxydation de SO_3Cl^- sur platine, identique à celui observé par Marchon et Badoz-Lambling (1) dans l'oxydation de Cl^- , ne nous a pas permis de confirmer la valeur de la constante K. Une extension de cette étude à d'autres donneurs de Cl^- , comme HCl, est entreprise.

(1) J. C. Marchon et J. Badoz-Lambling, *Bull. Soc. Chim.*, 1967, p. 4660.

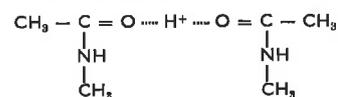
(Université des Sciences et Techniques de Lille, Laboratoire de chimie minérale I C.8, B.P. 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq)

6. *Étude des interactions entre le N-méthylacétamide et le brome,*
par Mme S. Sibille et M. J. Périchon

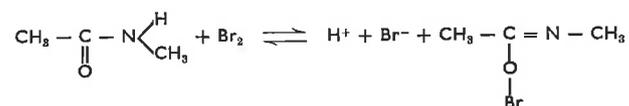
On étudie les interactions entre le N-méthylacétamide (N.M.A.) et le brome.

On décrit tout d'abord comment se manifestent ces interactions, principalement pour ce qui concerne la conductivité des mélanges de N.M.A. et de brome.

La seconde partie est consacrée à l'étude analytique des solutions de brome dans le N.M.A. et des mélanges de ces deux produits. L'étude de l'absorption visible et ultraviolette des solutions a permis d'identifier la présence de l'ion tribromure. La spectroscopie R.M.N. et d'absorption infrarouge a conduit à envisager la présence de l'espèce H^+ , complexée par une fraction du N.M.A. sous la forme :

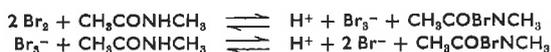


Ces ions H^+ proviennent de la réaction réversible :

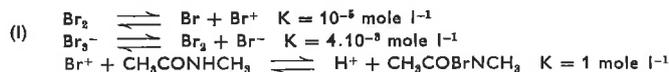


L'étude voltampérométrique à une électrode inattaquable de solutions diluées de brome dans le N.M.A. confirme la présence en solution des espèces Br^- et Br_2^- et laisse envisager l'hypothèse d'une dismutation du brome dans ces milieux.

On montre que les solutions de brome dans le N.M.A. possèdent deux acidités, l'une forte, l'autre faible dont les existences sont interprétées par l'intervention des deux réactions :



On mesure en fonction de la concentration totale en brome les concentrations en H^+ , Br_3^- et Br_2^- et on montre que l'ensemble des équilibres suivants caractérisés par leurs constantes d'équilibre :



rend bien compte des concentrations des diverses espèces à l'équilibre.

L'ensemble de ces équilibres permet d'interpréter toutes les caractéristiques des solutions de Br_2 dans le N.M.A. et peut être étendu aux mélanges et aux solutions diluées de N.M.A. dans le brome.

(Laboratoire d'électrochimie organique de l'Université Paris XII, Avenue du Général-de-Gaulle, 94000 Créteil)

7. *Application de la polarographie à tension alternative surimposée et de la polarographie à impulsion au dosage de traces de plomb et d'arsenic III,*
par MM. M. Volaire, O. Vittori et M. Porthault

Les dosages polarographiques de mélanges de plomb et d'arsenic à l'état de traces ont été effectués en milieu aqueux à différents pH. L'influence de ce facteur a été particulièrement étudié à cause de son rôle sur la séparation des pics du plomb et de l'arsenic. Aux pH supérieurs à 2 l'arsenic est déplacé vers les potentiels cathodiques, favorisant l'estimation du plomb.

Les limites de sensibilité des méthodes ont été déterminées.

L'utilisation de la détection de phase en polarographie à tension alternative surimposée permet de bonnes estimations du plomb en présence d'arsenic de 10 à 100 fois plus concentré en milieu HCl 2N, NaCl M. Cependant le courant capacitif limite la méthode à 10^{-7} M en plomb.

En polarographie à impulsion la pureté de l'électrolyte support limite l'estimation du plomb à 10^{-8} M environ.

(Laboratoire de chimie analytique III, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69100 Villeurbanne)

8. *Chromatographie en phase gazeuse avec des colonnes dans lesquelles la concentration du solvant varie avec l'abscisse longitudinale selon des lois déterminées,*
par MM. R. Granger et J.-M. Vergnaud

Une nouvelle méthode de chromatographie en phase gazeuse est présentée : elle travaille avec une colonne dans laquelle la concentration du solvant déposé sur le support décroît avec l'abscisse longitudinale selon des lois déterminées. Deux lois de décroissance sont examinées qui peuvent présenter un intérêt :

dans la première, la concentration décroît de façon linéaire avec l'abscisse de la colonne ;
dans la seconde, la concentration varie avec l'inverse de la racine carrée de l'abscisse.

Dans le cas de cette seconde méthode la concentration du solvant varie avec l'abscisse longitudinale sensiblement de la même façon que la concentration maximale du soluté qui parcourt la colonne. La théorie de la rétention du soluté est élaborée dans chacun des deux cas. Les valeurs des temps de rétention ainsi calculées coïncident fort bien avec les

valeurs expérimentales. Il a ainsi été possible de déterminer la variation du temps de rétention d'un soluté avec la valeur de la pression à l'entrée du gaz vecteur, et avec la valeur du gradient de concentration du solvant correspondant à la première loi. Ces méthodes permettent un gain de temps, et doivent présenter un intérêt dans le cas de la chromatographie préparative.

(U.E.R. de Sciences, 23, rue du Dr-Paul-Michelon, Université de Saint-Étienne 42)

9. *Sur l'influence de la phase mobile en chromatographie de partage entre un solvant organique et l'eau,*
par MM. C. Éon et G. Guiochon

Nous avons mis à profit certaines particularités de l'interface solvant organique/eau pour établir des corrélations entre le volume de rétention des solutés et la tension interfaciale du système.

On peut alors choisir la phase mobile qui soit la plus apte à séparer un mélange de solutés donné, voire même calculer le meilleur gradient de concentration à utiliser dans le cas où l'utilisation d'un mélange de solvants est rendue nécessaire.

La théorie sera développée et un exemple donné

(Laboratoire de chimie analytique-physique, École Polytechnique, 17, rue Descartes, 75005 Paris)

10. *Utilisation de la chromatographie sur couches minces pour l'élaboration de séparations d'organo-phosphorés en chromatographie liquide à grande vitesse,*
par MM. J. P. Nicolas, M. Viricel et A. Lamotte

Nous avons testé en colonnes un nombre important de systèmes chromatographiques mis au point sur couches minces. Ces systèmes sont basés sur des processus de partage pour l'analyse des organo-phosphorés acides et sur des processus d'adsorption pour l'analyse des organo-phosphorés neutres.

La transposition s'est révélée plus valable pour la chromatographie des organo-phosphorés neutres et nous avons pu établir des relations entre les résultats en colonnes (volume ou temps de rétention) et les résultats sur couches minces (R_F ou R_M).

Nous discuterons sur un certain nombre d'exemples des problèmes les plus importants : transposition du support actif ou inerte et influence de la phase vapeur en chromatographie sur couches minces.

(Laboratoire de chimie analytique I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69100 Villeurbanne)

11. *Analyse non-destructive de traces de cobalt dans une chalcopirite par utilisation d'un étalon interne,*
par Mlle C. Marsol, MM. K. Sahnouni et G. Ardisson

On détermine la teneur en cobalt d'une chalcopirite de la mine d'Aïn-Barbar (Algérie), par activation aux neutrons d'un réacteur. Différents échantillons, de masse comprise entre 20 et 250 mg sont irradiés à un flux de $2 \cdot 10^{13}$ n.cm⁻².s⁻¹. Les comptages en spectrométrie γ sont effectués avec des détecteurs Ge(Li) de 27 cm³ de volume. La comparaison des aires des photopics de ⁶⁰Co et de ⁶⁵Zn nous permet de déduire le rapport Co/Zn du minerai. La teneur en zinc étant connue par ailleurs, on trouve pour le cobalt 0,0084 % avec une précision de 10 %. La méthode permet également la détermination simultanée de Au et de Ag.

(Département de chimie, Faculté des Sciences d'Alger, 2, rue Didouche-Mourad, Alger, Algérie)

12. *Sur la radioactivité γ de quelques éléments naturels,*
par MM. G. Ardisson, F. Armanet et Mlle C. Marsol

Si l'on excepte ⁶Li, ¹⁰B et ¹⁴N, la plupart des isotopes impairs-impairs des noyaux de nombre de masse pair sont instables. La radioactivité d'un certain nombre de ces isotopes, présents dans la nature, a pu être montrée de manière définitive, c'est le cas de ⁴⁰K et de ¹⁷⁶Lu. Concernant ¹³⁸La (abondance isotopique 0,089 %) et ⁵⁰V (0,25 %), les spectres γ enregistrés jusqu'à présent n'apportent pas de preuve définitive quant à la radioactivité de ces éléments.

Dans le cas du lanthane nous avons utilisé 35 g de La₂O₃ de pureté supérieure à 99,9 %, la mesure effectuée avec un détecteur au Ge(Li) de 27 cm³ nous a permis de déceler la présence de deux raies photoniques d'énergie 0,7879 et 1,4354 MeV. La période radioactive a été évaluée à $T_{1/2} = 1,27 \cdot 10^{11}$ années. L'expérience tentée avec 200 g de V₂O₅ à 99,9 % s'est révélée négative. La période de ⁵⁰V est estimée supérieure à 10¹⁴ années.

(Département de chimie, Faculté des Sciences d'Alger, et Institut d'Études Nucléaires, B.P. 1147, Alger)

Les résumés de la conférence de M. Biltonen et des communications de thermodynamique biologique ne nous sont pas parvenus.

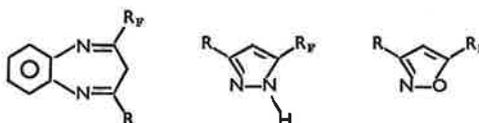
Division de chimie organique

Communications

1. *Synthèse d'hétérocycles perfluoroalkylés,*
par MM. R. Pastor, C. Giovannoni, C. Massyn et A. Cambon

Les iodures de perfluoroalkyles constituent la matière première essentielle pour obtenir des composés portant une chaîne perfluoroalkyle. Or, ils réagissent très mal avec un substrat hétérocyclique.

Nous proposons une synthèse générale d'hétérocycles (benzodiazépines, pyrazoles, isoxazoles), basée sur l'utilisation d'intermédiaires de synthèse (perfluoroalkyl β -dicétones, perfluoroalkyl β -cétosters) que nous avons préalablement synthétisés à partir d'acides perfluorés eux-mêmes préparés à partir des iodures de perfluoroalkyle correspondant. Les produits obtenus nombreux et variés sont du type :



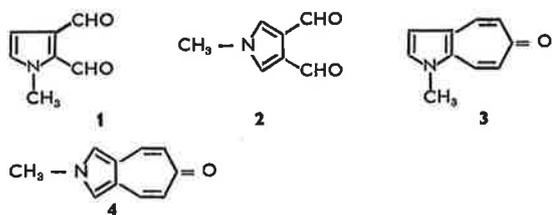
$R_F = CF_3, C_2F_5, C_3F_7, C_4F_9, C_6F_{13}, C_7F_{15}$
 $R = \phi, t-Bu, R_F$

Les conditions de pH, de solvant et de température permettant d'orienter les réactions vers les produits désirés avec d'excellents rendements ont pu être précisées.

(Laboratoire de chimie structurale, Université de Nice, Parc Valrose Nice)

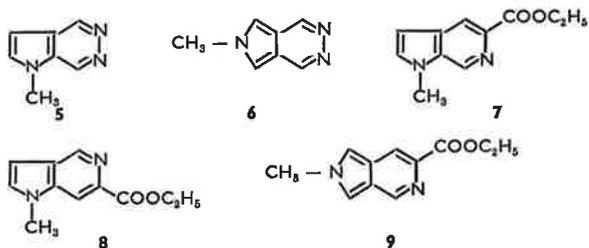
2. *Synthèses dans la série du N-méthylpyrrole,*
par MM. J. Duflos, G. Queguiner et P. Pastour

Dans la série des dialdéhydes du N-méthylpyrrole, nous avons synthétisé les isomères 2,3 et 3,4 1. 2. Ces composés ne sont pas décrits à notre connaissance dans la littérature.



Ces dérivés diformylés en *ortho* permettent d'accéder à de nouveaux hétérocycles : les N-méthyl pyrrolo (2,3-*d*) et (3,4-*d*) tropones 3, 4.

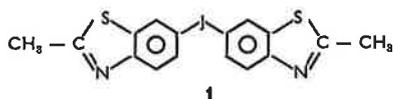
Par condensation sur l'hydrazine et l'aminoacétate d'éthyle nous obtenons les N-méthyl pyrrolo (2,3-*d*) et (3,4-*d*) pyridazines 5, 6 et les N-méthyl pyrrolo-pyridines 7, 8, 9.



(Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, Institut scientifique de Haute-Normandie, B.P. 8, 76130-Mont-Saint-Aignan)

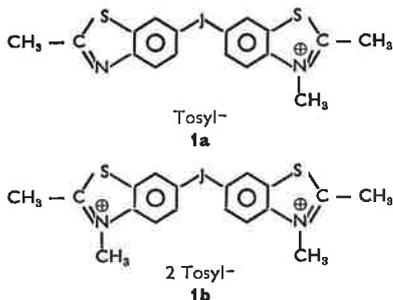
3. Synthèse de nouveaux composés hétérocycliques : les bi-benzothiazoles-6,6'. Réaction avec les aldéhydes aromatiques et hétérocycliques. Propriétés des composés obtenus, par MM. A. Bouanane, P. Lochon et J. Néel

On présente une méthode générale de synthèse des bi(méthyl-2 benzothiazole)-6,6' de formule générale 1



J = liaison simple, -O-, -S-, -CH₂-, -(CH₂)₂-, -C(CH₃)₂-, -N=N-, -SO₂-, -C(=O)-.

L'alcoylation de ces bases par le *p*-toluènesulfonate de méthyle conduit, selon les conditions, aux composés 1a et 1b.



Les sels ainsi préparés donnent lieu à des condensations du type Knoevenagel avec les aldéhydes aromatiques et hétérocycliques. On obtient ainsi des dérivés styryliques et des triméthinecyanines à un ou deux chromophores. Les données d'absorption électronique de ces colorants permettent d'évaluer l'aptitude de la jonction J à permettre la conjugaison entre deux chromophores. La polycondensation avec des bialdéhydes conduit à des enchaînements macromoléculaires filmogènes formés de séquences polyméthiniques.

(Laboratoire de chimie-physique macromoléculaire, E.N.S.I.C., 1, rue Grandville, 54000 Nancy)

4. Synthèses d'aziridines par réduction d'une série d'oximes α,β -insaturées cycliques, par MM. L. Ferrero, M. Decouzon et M. Azzaro

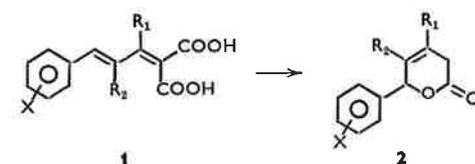
Nous avons étudié la réduction d'une série de cyclohexénone oximes différemment substituées par des groupements alkyles, à l'aide de divers types d'hydrures d'aluminium dans le tétrahydrofurane.

La nature et la quantité des aziridines obtenues, ainsi que celles des amines susceptibles de se former parallèlement, sont principalement fonction de trois facteurs : la stéréochimie des oximes de départ, la nature et la position des substituants alkyles portés par le cycle, la nature de l'agent réducteur : Li Al H₄, Na Al H₂(OCH₂CH₂OCH₃)₂, [(CH₃)₂CH CH₂]₂ AlH.

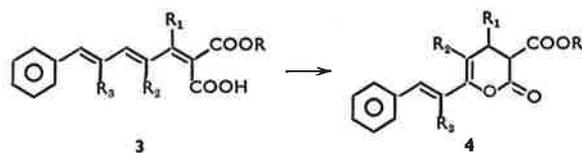
(Laboratoire de chimie-physique organique, Université de Nice, Campus Valrose, 06034 Nice Cédex)

5. Obtention de dihydropyranne-2 ones par activation thermique de certains acides pentadiène-2,4 et heptatriène-2,4,6 oïques, par MM. A. Valla, M. Giraud et D. Molho

Les acides aryl-6 pentadiène-2,4 dioïques du type 1 sont susceptibles de donner par activation thermique des dihydro-3,6 pyranne-2 ones : 2. Cette réaction ne s'effectue que pour des groupements R₁ et R₂ choisis de façon convenable.



L'obtention des lactones à partir des diacides peut également être réalisée par catalyse basique. La formation de styryl-6 dihydropyranne-2 ones 4, par traitement thermique des acides aryl-7 heptatriène-2,4,6 dioïques du type 3 (R = H ou CH₃) dépend également de la nature des groupements R₁, R₂ et R₃. Ces lactones sont cette fois des dihydro-3,4 pyranne-2 ones et ne peuvent être obtenues à partir des diacides 3 par catalyse basique. Leur structure a été déduite de l'ensemble de leurs propriétés spectrales (I.R., de R.M.N. et de masse).



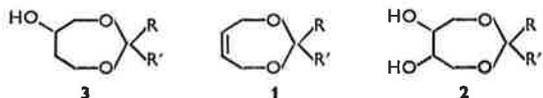
D'une étude comparative des deux séries de diacides envisagées se dégagent certaines conclusions relatives aux différents facteurs qui permettent la cyclisation de ces composés. Le mécanisme est discuté en fonction de l'isomérisation géométrique et une interprétation est apportée pour expliquer le parallélisme ou la dualité des catalyses thermique et basique.

(Laboratoire de chimie appliquée aux corps organisés, Muséum National d'Histoire Naturelle, 63, rue Buffon, 75005 Paris)

6. Réactivité de dihydro-4,7 dioxépinnes-1,3, par Mme A. Bonafos-Bastouill, Mlle M. Farines et M. J. Soulier

La condensation acido-catalysée du butène-2 diol-1,4 *cis* avec des composés carbonylés permet d'obtenir des

dihydro-4,7 dioxépinnes-1,3 1 diversement substituées en 2 :



L'époxydation de 1 permet d'obtenir un mélange des deux stéréoisomères possibles qui ont été déterminés par R.M.N.

Les diols 2 *cis* et *trans* ont été synthétisés et ont pu être condensés avec le benzaldéhyde et la cyclohexanone. L'alcool 3, obtenu par hydrobaronation de 1 a été oxydé en cétone.

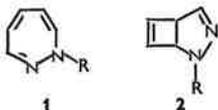
L'étude R.M.N. des composés 1 et des époxydes correspondants laisse prévoir des conformations « chaise » lorsque R et R' sont peu encombrants, et des conformations « croisées » dans le cas contraire.

(Laboratoire de chimie organique, Centre universitaire de Perpignan)

7. Photoisomérisation de diazépines-1,2 en diazabicyclo[3,2,0]heptadiènes; propriétés physiques et chimiques de ces derniers, par MM. J. P. Luttringer et J. Streith

Les (1-H)-diazépines-1,2 sont isomérisées photochimiquement en diaza-2,3 bicyclo[3.2.0.]heptadiènes-3,6 2, d'après un mécanisme disrotatoire. On discutera l'influence du groupement R, et celle des substituants fixés sur le cycle, sur la facilité d'isomérisation des diazépines. Les produits bicycliques 2 conduisent, par activation thermique, aux diazépines de départ 1 par un mécanisme qui ne devrait pas être concerté.

Dans le cas où R = CO₂Et, le composé bicyclique existe à basse température, sous forme de deux rotamères par suite de la rotation restreinte autour de la liaison N—C de la fonction uréthane. Les spectres de R.M.N., mesurés à température variable, permettent une étude conformationnelle et le calcul de l'enthalpie libre d'activation ΔG₀^{*}.



Le traitement par une base du photoisomère bicyclique 2 (R = CO₂iPr) conduit à deux nitriles dont la structure et le mécanisme de formation seront discutés.

(Laboratoire de photochimie organique, associé au C.N.R.S., École supérieure de Chimie de Mulhouse, 68093 Mulhouse Cédex)

8. Mécanisme de formation de radicaux semiquinoniques par irradiation de dérivés aromatiques azotés à six chaînons dans du méthanol neutre et acidifié, par MM. A. Castellano, J. P. Catteau et A. Lablache-Combier

Les dérivés aromatiques azotés comme la quinoléine, l'isoquinoléine, la quinoxaline, la phényl-9 acridine, photoexcités, réagissent avec le méthanol par un processus monophotonique. La quinoléine, l'isoquinoléine, la phényl-9 acridine photoexcitées réagissent avec le méthanol acidifié par HCl par un processus biphotonique.

Dans le premier cas, il y a arrachement d'un hydrogène du méthyle de CH₃OH par le dérivé azaaromatique photoexcité dans un état nπ*. Dans le second, il y a formation d'un exciplexe par interaction triplet entre le dérivé azaaromatique protoné dans un état triplet excité et Cl⁻ ou CH₃OH.

Dans les deux cas, les radicaux formés sont identiques. Ce sont des radicaux de type pyridinyle.

(Laboratoire de chimie organique physique, Université des Sciences et Techniques de Lille)

9. Photochimie de la phtalazine, par MM. A. Castellano, J. P. Catteau, A. Lablache-Combier et B. Planckaert

La phtalazine photoexcitée ne réagit avec l'éther qu'en présence d'une cétone. Il y a dans ce cas sensibilisation chimique. La phtalazine et la cinnoline photoexcitées réagissent par un processus biphotonique avec le méthanol et conduisent à des radicaux semiquinoniques. La réaction fait intervenir un exciplexe formé par irradiation entre le dérivé diaza-1,2 aromatique monoproté dans un état triplet excité et CH₃O⁻ ou CH₃OH.

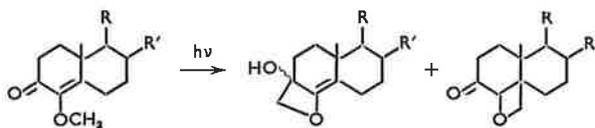
La pyrazine ne conduit à un radical de type pyridinyle que lorsqu'une cétone est ajoutée au méthanol.

(Laboratoire de chimie organique physique, Université des Sciences et Techniques de Lille)

10. Réactions photochimiques d'alcoxy cyclohexénones, par MM. A. Enger, A. Feigenbaum, J. P. Pète et J. L. Wolfhugel

Les cyclohexénones soumises à l'action de la lumière ultraviolette conduisent à diverses réactions : réarrangement en lumistéroides, déconjugaison, réduction, addition de solvant, cycloaddition.

Lorsqu'un groupement alcoxy est présent sur la double liaison en α du carbonyle, le seul processus rencontré est une cyclisation, qui conduit à un mélange d'α-méthylèneoxétannols et à un cétooxétanne. Par exemple :



Sur un certain nombre d'exemples, on discutera de la généralité et des limites de la réaction; on étudiera l'orientation de la cyclisation.

(Laboratoire de photochimie, Faculté des Sciences de Reims)

11. Fermeture électrocyclique du bicyclo[4,2,1]nona-2,4-diène, par MM. C. W. Jefford et F. Delay

Les irradiations, directe et sensibilisée, du bicyclo[4.2.1]nona-2,4-diène ainsi que de ses dérivés mono- et dichlorés au moyen d'une lampe à vapeur de mercure (pression moyenne, 125 watts) donnent un mélange d'*exo*- et *endo*-tricyclo[4.2.1.02.5]nonènes. Les proportions de ces deux isomères obtenues dans chacun des cas dépendent de la nature de l'état excité (singulet ou triplet).

Nous discuterons ces résultats en termes stériques et électroniques et en montrant l'effet évident de l'atome lourd (le chlore dans le cas présent).

(Département de chimie organique, Université de Genève, CH 1211 Genève 4)

12. Réactions photochimiques du chlorure de nitrosyle sur les hydrocarbures : alcanes, cyclanes, alkylaromatiques, par MM. Julliard et A. Guillemonat

L'action photochimique du chlorure de nitrosyle a été étudiée sur onze hydrocarbures. Le bilan des produits

formés a été déterminé dans chaque cas. Les résultats obtenus montrent que contrairement à ce qui était admis, les groupements CH_2 ne sont pas les seuls substituables mais que les CH et les CH_3 sont également réactifs. Les produits formés dans ce cas ne sont pas des chlorhydrates d'oxime, mais des nitrates et des acides. Une interprétation est proposée dans les deux cas. Quatre solvants : tétrachlorure de carbone, benzène, sulfure de carbone et acide acétique ont été utilisés. Leur emploi entraîne des variations dans les réactivités relatives des carbones réactionnels.

Le domaine spectral de la lumière activante intervient également dans la sélectivité de la réaction. L'ensemble des résultats montre que la molécule NOCl doit réagir suivant les substrats soit par paire de radicaux soit sous forme de molécule prédissoziée.

(Laboratoire de chimie industrielle, Faculté des Sciences de Marseille Saint-Jérôme, 13013 Marseille)

13. Décomposition de tosylhydrazones de cétones cycliques. Compétition entre réaction intermoléculaire et intramoléculaire, par MM. J. Casanova et B. Waegell

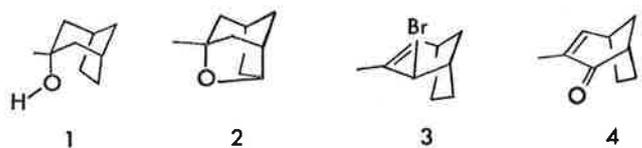
Lors de la décomposition de tosylhydrazones en milieu aprotique, en présence d'une base, on a compétition entre une réaction intermoléculaire (avec formation d'azine) et une réaction intramoléculaire (avec formation d'oléfine et de composés bicycliques d'insertion). Cette compétition est étudiée en fonction de la taille du cycle d'une part (de 6 à 15 carbones) et des substituants en α de la fonction tosylhydrazone d'autre part.

(Laboratoire de stéréochimie, associé au C.N.R.S., Université de Provence, Centre de Saint-Charles, 13003 Marseille)

14. Décomposition anormale de l'hypobromite d'hydroxy-3 méthyl-3 bicyclo[3,2,1]octane, par MM. P. Brun et B. Waegell

La décomposition des hypobromites d'alcools à quatre carbones ou plus, est une des voies de synthèse des éthers furanniques. Ces hypobromites sont le plus souvent préparés *in situ* par action du brome (sur les alcools) en présence d'oxyde de mercure.

Cette réaction appliquée à l'hydroxy-3 méthyl-3 bicyclo[3,2,1]octane **1** s'est révélée être particulièrement sensible aux conditions expérimentales. Ainsi, si à 0°C le rendement en éther **2** est satisfaisant (35 %) on constate qu'à température plus élevée : 50°C , le rendement en **2** diminue tandis qu'apparaissent des oléfines bromées du type **3** ainsi qu'une cétone conjuguée **4**.



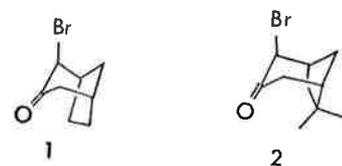
Cette évolution inattendue sera discutée du point de vue mécanistique ainsi que synthétique.

(Laboratoire de stéréochimie, associé au C.N.R.S. n° 109, Université de Provence, Centre de Saint-Charles, 13003 Marseille)

15. Action du méthylate de sodium sur la bromo-2 bicyclo[3,2,1]octanone-3 et sur la bromo-2 diméthyl-6,6 bicyclo[3,1,1]heptanone-3, par MM. A. Baretta et B. Waegell

Les bromocétones **1** et **2** sont soumises à l'action du méthylate de sodium en milieu protique et en milieu

aprotique. On décrira la structure

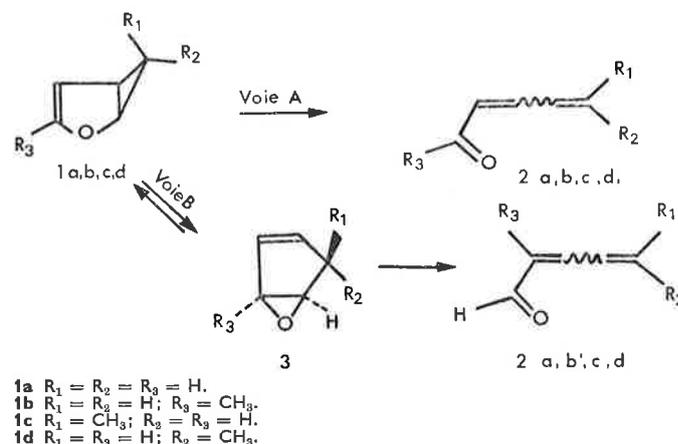


des différents produits obtenus et on discutera des mécanismes que l'on peut envisager.

(Laboratoire de stéréochimie, associé au C.N.R.S., Université de Provence, Centre de Saint-Charles, 13003 Marseille)

16. Thermolyse des liaisons interne et externe du cyclopropane en série homofurannique, par J. Wolfhugel, A. Maujean et J. Chucho

L'étude de la thermolyse de divers dérivés de la série oxa-2-bicyclo[3.1.0]hexène est envisagée; notamment de dérivés homofuranniques **1** substitués en position 3 et 6.



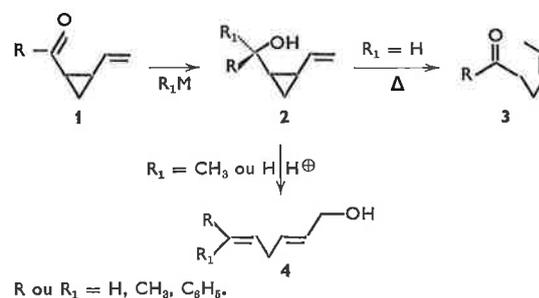
Il sera montré que l'existence d'une tautomérie valencielle ($\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{3}$) est exclue et qu'une épimérisation endo \rightleftharpoons exo des homofurannes **1c** et **1d**, par l'intermédiaire d'une ylure de carbonyle vinylique, précède la formation des diénals **2**. L'étude de la stéréochimie de ces derniers a permis de préciser le mécanisme de cette réaction.

(Laboratoire de chimie organique physique, Faculté des Sciences, 51062 Reims Cédex)

17. Synthèse et isomérisation de vinylcyclopropylcarbinols, par MM. F. Collonges et G. Descotes

La réduction par les hydrures et les organomagnésiens mixtes de composés carbonyles vinylcyclopropaniques *cis* **1** est stéréosélective. Les alcools secondaires **2** s'isomérisent thermiquement selon une transposition sigmatropique [1,5] en composés carbonyles insaturés *cis* **3**.

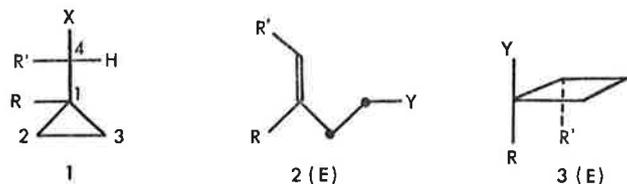
Les alcools secondaires et tertiaires **3** donnent par transposition homo allylique les diénols **4**.



(Laboratoire de chimie organique II, Département de chimie organique, E.S.C.I.L., 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne)

18. *Stéréosélectivité dans la formation de cyclobutanols par transposition d'alcools alpha-cyclopropaniques : effet stérique d'un substituant tertio-butyle, par Mme M. Dupuis et M. Y. Noël*

On savait que les produits homoallyliques **2** ou cyclobutaniques **3** de transposition de dérivés α -cyclopropaniques **1** (R = H, Me, Et)

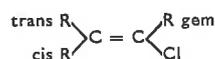


possèdent une configuration déterminée, les stéréomères **2E** et **3E** étant prépondérants. Les raisonnements faits pour rendre compte de la stéréosélectivité (en particulier considération d'un cyclopropyl carbénium « bissecté ») conduisaient à imaginer que dans le cas d'un groupe R dont l'effet stérique subi au niveau de C_4 soit supérieur à celui du noyau cyclopropanique, les résultats stéréochimiques puissent être inversés. C'est cette question qui a été examinée, en prenant R = tBu (et avec R' = Me, X = Y = OH).

(Département de chimie, Université de Caen, 14032 Caen Cédex)

19. *Chlorures vinyliques. Étude par R.M.N., par MM. J.-P. Abudarham et W. Smadja*

Les déplacements chimiques (τ) et l'effet du benzène ($\Delta\tau$) sur les hydrogènes vinyliques, allyliques et homoallyliques de 22 chlorures vinyliques mono et disubstitués du type :



ont été déterminés.

Les séquences suivantes sont obtenues :

$\tau_{\text{cis}} \leq \tau_{\text{gem}} < \tau_{\text{trans}}$ et $\Delta\tau_{\text{cis}} \leq \Delta\tau_{\text{gem}} \leq \Delta\tau_{\text{trans}}$ pour les hydrogènes vinyliques; $\tau_{\text{gem}} < \tau_{\text{cis}} < \tau_{\text{trans}}$ et $\Delta\tau_{\text{cis}} < \Delta\tau_{\text{gem}} < \Delta\tau_{\text{trans}}$ pour les hydrogènes allyliques enfin $\tau_{\text{gem}} = 8.82$ et $\Delta\tau_{\text{gem}} = 6.5$ Hz pour les hydrogènes homoallyliques du chloro-2 diméthyl-3 butène-1.

La stéréochimie des halogénoalcènes vinyliques sera discutée.

(Laboratoire de cinétique et mécanismes de réactions organiques, Équipe de recherche n° 84 associée à l'Université de Paris VI, 11, quai Saint-Bernard, 75 Paris)

20. *Étude des équilibres de solvation par R.M.N. des noyaux 1H , ^{31}P , ^{13}C et ^{27}Al , par MM. D. Canet, J. J. Delpuech, M. R. Khaddar et P. Rubini*

Nous étudions la solvation du cation Al^{3+} ($Al(ClO_4)_3$) dans des solutions aqueuses de solvants organophosphorés : phosphates : triméthyle (T.M.P.A.), triéthyle (T.E.P.A.), tributyl (T.B.P.A.); phosphonates : diméthylméthylphosphonate (D.M.M.P.), diéthyléthylphosphonate (D.E.E.P.); phosphites : diméthyle (D.M.H.P.), diéthyle (D.E.H.P.) et dibutyl (D.B.H.P.).

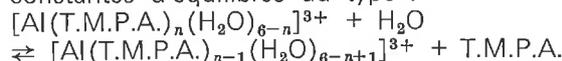
Le principe de la méthode d'étude, est l'observation spectroscopique de signaux distincts pour les molécules liées et celles au sein de la solution.

Les renseignements donnés par l'étude des équilibres de solvation par R.M.N. du 1H et ^{31}P sont satisfaisants,

comparés à ceux obtenus au moyen des méthodes traditionnelles indirectes. Mais dans la plupart des cas, nous n'obtenons que la composition moyenne de la couche de première solvation (1-2).

En R.M.N. du ^{27}Al , plusieurs raies sont observées pour le système $Al(ClO_4)_3/T.M.P.A./H_2O$ (3), de déplacements et largesurs distincts, attribuées (dans le sens des champs croissants) aux espèces solvatées : $Al(H_2O)_6^{3+}$, $[Al(H_2O)_5(T.M.P.A.)]^{3+}$, $[Al(H_2O)_4(T.M.P.A.)_2]^{3+}$ et $[Al(H_2O)_3(T.M.P.A.)_3]^{3+}$...

Ces différentes espèces permettent de déterminer des constantes d'équilibres du type :



La R.M.N. du ^{13}C (4) d'échantillon non enrichi permet l'étude de la solvation de Al^{3+} ; dans ce cas un seul signal lié est observé, mais contrairement au cas du 1H et ^{31}P (1-2), où la solvation produisait un déplacement de sens invariable (à champ faible pour le premier, fort pour le second), les déplacements sont ici de sens et de grandeur variables.

- (1) J. J. Delpuech, A. Peguy and M. R. Khaddar, *J. Electroanal. Chem.* 1971, **29**, 31.
- (2) J. J. Delpuech, A. Peguy and M. R. Khaddar, *J. Magnetic Resonance*, 1972, **6**, 325.
- (3) D. Canet, J. J. Delpuech, M. R. Khaddar and P. Rubini, *J. Magnetic Resonance*, 1973, **9**, 329.
- (4) J. C. Boubel, J. J. Delpuech, M. R. Khaddar and A. Peguy, *Chem. Commun.* 1971, p. 1265.

(Laboratoire de chimie physique organique, Université de Nancy I, Case officielle 140, 54037 Nancy Cédex)

21. *Étude par R.M.N. de vitesses de transferts protoniques et d'inversion sur l'azote. Influence du solvant : chlorures d'ammonium et de pipéridinium dans le diméthylsulfoxyde (D.M.S.O.), par MM. B. Bianchin et J. J. Delpuech*

Dans l'acétonitrile, le transfert protonique entre un cation ammonium BH^+ et l'amine conjuguée B :



est environ 1 000 fois plus lent (1) que celui mesuré dans l'eau par Grunwald.

Ce ralentissement pouvait être attribué, soit au changement de solvant, soit à une dissociation incomplète du chlorure d'ammonium utilisé.

Cette étude a donc été reprise dans le diméthylsulfoxyde, solvant dissociant. La constante de vitesse k_2 trouvée pour le chlorure d'ammonium $NH_4^+Cl^-$ lui-même vaut : $6,08 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ à 25 °C, de même ordre de grandeur que celle trouvée dans l'eau : ($k_2 = 11,7 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Ce résultat tend à prouver un processus de transfert (I) intrinsèquement rapide et ralenti dans l'acétonitrile uniquement en raison de l'existence de paires d'ions $BH^+ \cdots Cl^-$.

Cette conclusion demande l'examen d'autres sels d'ammonium, actuellement en cours. Ainsi le chlorure de triméthyl-1,2,6 (cis)-pipéridinium dans le D.M.S.O. est étudié à la fois sous l'angle du transfert et de l'inversion par protonation compétitive (2). Ce dernier processus se produit à la même vitesse lente (de l'ordre de 10^8 s^{-1} à 25 °C) que dans l'eau (3), vitesse déterminée entre pH = 6,5 et 8 par les méthodes de R.M.N. dynamique. Par contre, en milieu acide (pH = -1 à +3,5), l'inversion mesurée par une méthode de cinétique lente, semble suivre un mécanisme différent, ainsi que le transfert.

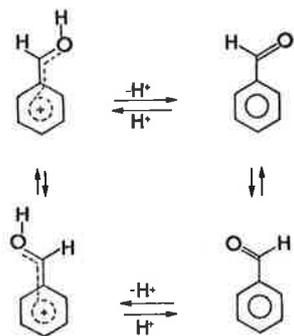
- (1) B. Bianchin et J. J. Delpuech, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 2061.

- (2) J. J. Delpuech, *Org. Magn. Resonance*, 1970, **2**, 91.
 (3) J. J. Delpuech et M. N. Deschamps, *Chem. Commun.*, 1967, p. 1188.

(Laboratoire de chimie physique organique, Université de Nancy I, Case officielle 140, 54037 Nancy Cédex)

22. Influence de l'équilibre acide-base sur la barrière de rotation intramoléculaire dans les benzaldéhydes protonnés en milieu superacide, par MM. T. Drakenberg et S. Forsen * et J. Sommer **

En variant la concentration de l'aldéhyde dans le milieu superacide et en analysant la forme des raies R.M.N. obtenues (^{13}C et ^1H) nous avons déterminé les constantes d'équilibre du système :

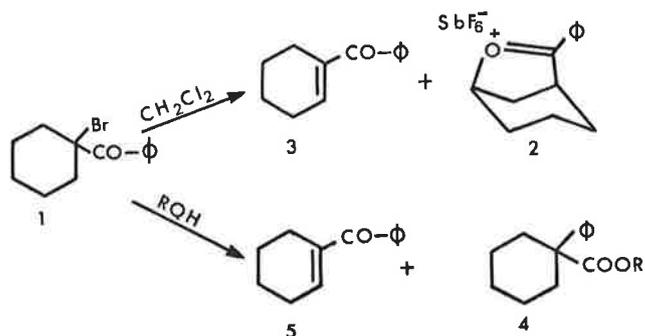


Il nous a été possible ainsi d'évaluer la vitesse de reprotonation en milieu superacide et de préciser l'influence de la vitesse d'échange acide-base sur la vitesse de rotation intramoléculaire.

(* Techniska Högskolan i Lund, Kemicentrum 22007 Lund 7 Suède,
 ** Laboratoire de chimie organique appliquée, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg Cédex)

23. Influence du solvant sur la deshalogénéation par AgSbF_6 de cétones α -bromées, par M. J.-P. Bégué et Mme D. Bonnet

Il a été montré précédemment que, traité par AgSbF_6 , dans le chlorure de méthylène, la cétone bromée **1** conduit au sel d'oxonium **2** et à la cétone éthylénique **3**, par l'intermédiaire d'un ion α -cétocarboxonium. Nous rapportons aujourd'hui les résultats de cette deshalogénéation lorsque le solvant est un alcool. Les mécanismes des réactions compétitives qui conduisent à l'ester **4** et à la cétone éthylénique **5** seront précisés et discutés.



(C.N.R.S., Groupe de recherche n° 12, 2, rue Henry-Dunant, 94-Thiais)

24. La synthèse du norbornène, du norbornadiène et du quadricyclane difluorés en position 7, par MM. C. W. Jefford, W. Broeckx, A. Roussel, U. Burger et J. C. Gehret

Nous avons synthétisé le norbornène, le norbornadiène et le quadricyclane difluorés en position 7, ainsi qu'un

certain nombre de leurs dérivés substitués en position 2. Ces composés se sont révélés intéressants par leurs effets stériques ainsi que par les propriétés électroniques et spectroscopiques du groupement *gem*-difluoré. Nous discuterons en outre l'effet de ce groupement *gem*-difluoré sur la stabilité de ces petits cycles.

(Département de chimie organique, Université de Genève, CH 1211 Genève 4)

25. Réduction de quelques alcools allyliques et de leurs dérivés en oléfines au moyen du zinc et de l'éther chlorhydrique, par Mme I. Elphimoff-Felkin et M. P. Sarda

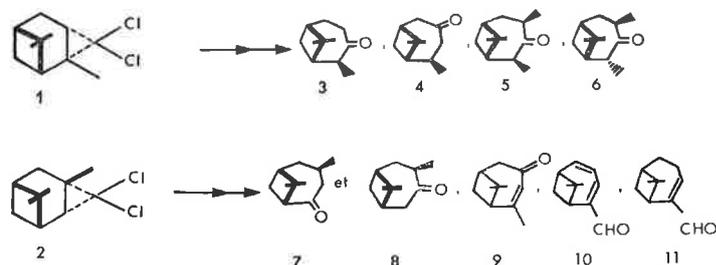
Les réductions, dont plusieurs exemples seront donnés, se font avec de très bons rendements et conduisent généralement, lorsqu'il y a possibilité de choix, en majorité ou exclusivement, à l'oléfine thermodynamiquement la moins stable.

Les résultats seront interprétés par un mécanisme impliquant la formation d'un composé intermédiaire comportant une liaison carbone-zinc.

(Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette)

26. Synthèse de dérivés du bicyclo[4.1.1]octane, par MM. D. Joulain et F. Rouessac

Les dérivés *gem*-dichlorocyclopropaniques **1** et **2** ayant été préparés respectivement à partir de l' α -pinène et de l'orthodène, leur ouverture électrocyclique avec hydrogénolyse simultanée permet d'accéder à des oléfines bicyclo[4.1.1]octaniques. Ces dernières conduisent, au moyen de réactions simples (hydroboration, alcoylation, oxydations) aux diverses bicyclo[4.1.1]octanones (**3** à **8**).



L'obtention de dérivés carbonylés insaturés de cette série tels que **9**, **10** et **11** est décrite. Certaines caractéristiques spectrales de ces composés sont discutées.

(Laboratoire de synthèse organique, Centre Universitaire du Mans, route de Laval, 72000 Le Mans)

27. Proposition d'une nouvelle voie de synthèse asymétrique de cétones bicycliques β,γ -insaturées, par MM. S. Geribaldi, G. Torri et M. Azzaro,

La synthèse et l'étude en dispersion rotatoire optique et en dichroïsme circulaire des cétones bicycliques β,γ -insaturées simples, ont été entreprises depuis une dizaine d'années (1, 2, 3).

Les difficultés rencontrées dans la préparation de tels composés n'ont pas permis d'étudier un grand nombre de cétones différemment substituées sur le squelette bicyclique. L'observation et l'interprétation de certaines particularités structurales d'adduits, issus d'une réaction de Diels-Alder entre l'anhydride maléique et des diènes obtenus à partir de cyclohexénone (4) nous ont permis d'envisager la synthèse d'une série de bicyclo[2.2.2]octène-5 ones-2 optiquement actives, diversement substituées par des groupements alkyles et

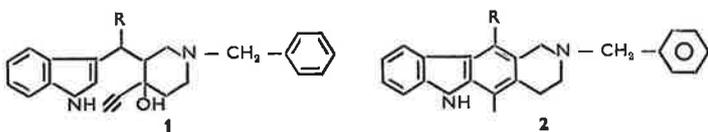
par voie de conséquence, d'étudier l'importance de ces substituants sur l'activité optique de ces chromophores intrinsèquement dissymétriques que sont les cétones β, γ -insaturées.

- (1) A. Moscowitz, K. Mislow, M. A. Glass et C. Djerassi, *J. amer. chem. Soc.*, 1962, **84**, 1945.
- (2) E. Bunnenberg, C. Djerassi, K. Mislow et A. Moscowitz, *J. amer. chem. Soc.*, 1962, **84**, 2823.
- (3) P. Crabbe, Applications de la D.R.O. et du D.C.O. en Chimie Organique, Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1968.
- (4) S. Geribaldi, G. Torri et M. Azzaro, *C.R. Acad. Sci.*, 1972, **274**, 2121.

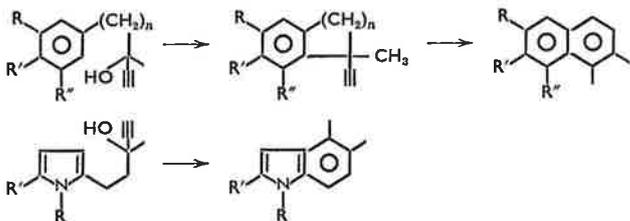
(Laboratoire de chimie physique organique, Campus Valrose, Université de Nice)

28. L'alcool acétylénique comme groupe voisin, par MM. F. Le Goffic, A. Gouyette, Mlle C. Galliot et M. J. C. Faye

La transposition de l'alcool acétylénique **1** par l'acide formique conduit quantitativement au dérivé carbazolique **2**



Cette réaction a été étendue à d'autres substrats possédant un groupe riche en électrons (pyrroles, dérivés benzéniques) situé à distance convenable de la triple liaison. Les séquences réactionnelles suivantes seront discutées :



(Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cédex 05)

29. Mise en évidence et étude d'une nouvelle acétyltransférase capable d'inactiver les antibiotiques aminosidiques, par M. F. Le Goffic, Mlle M. Chevereau et M. J. Davies

Une nouvelle enzyme découverte chez des « providencia » devenues résistantes à la gentamycine et à la tobramycine a été isolée et étudiée. Il s'agit d'une acétyltransférase dont l'action sur différents substrats sera discutée.

Quelques études d'inhibition seront relatées. L'influence du pH du milieu réactionnel sera aussi signalé. L'isolement et la structure du produit inactivé seront précisés.

(Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cédex 05, Laboratoire de biochimie, Université de Wisconsin, Madison, Wisconsin, U.S.A.)

30. Purification de deux acétyltransférases inactivant les antibiotiques aminosidiques, par M. F. Le Goffic, Mme N. Moreau et Mlle M. Chevereau

La chromatographie d'affinité est devenue un moyen courant pour purifier les enzymes de manière efficace. Nous avons appliqué cette technique à la purification de

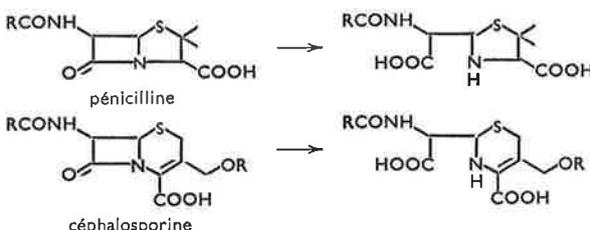
deux acétyltransférases impliquées dans l'inactivation des antibiotiques.

La préparation de deux types de résines d'affinité sera relatée et leur efficacité respective sera discutée.

(Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cédex 05)

31. Dosage des β -lactamases par microacidimétrie couplée à l'ordinateur, par M. R. Labia, Mme J. Andrillon et M. F. Le Goffic

Les β -lactamases réalisent l'hydrolyse :



Le dosage microacidimétrique, réalisé au pHstat, de l'acide carboxylique formé permet de suivre l'évolution de la réaction. L'utilisation par le calcul à l'ordinateur d'une seule courbe de titrage qui, prise dans sa totalité contient toutes les informations nécessaires, permet d'accéder aux constantes de Michaelis-Menten. Les avantages de cette méthode sont mis en évidence.

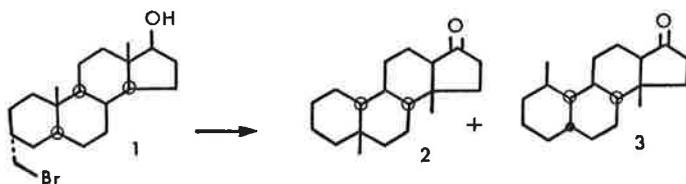
(Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cédex 05)

32. Transposition spinale en série stéroïde induite par arrachement spécifique d'atomes d'hydrogène axiaux : premier exemple de transposition spinale biomimétique, par MM. E. Noyer, J. Bascoul et A. Crastes de Paulet

La biosynthèse des triterpènes polycycliques fait intervenir, pour certains d'entre eux, une transposition spinale (T.S.). Plusieurs exemples récents montrent l'importance que revêt, dans le contrôle de cette transposition, l'arrachement spécifique par voie enzymatique d'un atome axial d'hydrogène au squelette hydrocarboné polycyclique.

Nous nous sommes donc proposés de rechercher des conditions susceptibles de reproduire, *in vitro*, de tels arrachements et d'en étudier les effets.

Nous rapportons ici un exemple de T.S. déclenchée par l'arrachement spécifique, sous forme d'hydrure, des atomes d'hydrogène 1α et 5α d'un dérivé de l'androstane **1**, selon :



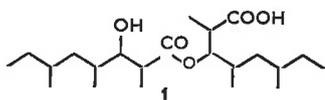
Cette voie d'obtention de T.S. *in vitro*, fondamentalement différente des procédés utilisés jusqu'à présent, est le premier exemple de ce que l'on pourrait considérer comme une réaction de T.S. biomimétique.

(Laboratoire de biochimie, Institut de biologie, boulevard Henri-IV, 34-Montpellier)

33. Structure de l'acide bourgannique métabolite de deux lichens, par MM. B. Bodo, P. Hebrard, Mme L. Molho et M. D. Molho

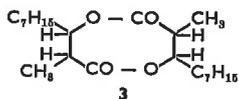
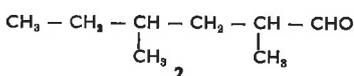
Un nouvel acide, que nous appelons acide bourgannique ($C_{22}H_{42}O_5$) [$F = 125-126^\circ C$; $[\alpha]_D^{25} = +7^\circ (CHCl_3)$]

a été isolé de deux lichens : *Ramalina bourgeana* et *Desmaziera evernioides*. Par des dégradations et la spectrométrie (I.R., R.M.N., masse) la formule 1 a été démontrée.



La pyrolyse du sel de potassium de 1 provoque une réaction du type Wallach, conduisant à un aldéhyde 2 et à un propionate; celui-ci subit une *cis*-élimination et une décarboxylation pour aboutir à un hydrocarbure éthylénique $C_{10}H_{20}$ et à de l'acide propionique.

Dans les conditions normales d'acétylation, 1 donne lieu à la formation d'un acide α -éthylénique $C_{11}H_{20}O_2$ et d'un lactide 3.



(Laboratoire de chimie appliquée aux corps organisés, Muséum National d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon, 75005 Paris)

34. Influence d'un substituant β sur la différence de réactivité entre l'élimination *anti* et l'élimination *syn* dans les dérivés cyclohexaniques,

par M. C. Largeau et Mme E. Casadevall

Dans un travail précédent, nous avons mis en évidence l'influence de la configuration du groupe partant, sur le mécanisme de l'élimination par les bases, au niveau de tosylates bicycliques présentant un cyclohexane plus ou moins déformé par jonction *trans* avec un petit cycle. L'élimination *syn* (OTs équatorial) passe par la formation lente d'une paire d'ions intermédiaire; par contre, l'élimination *anti* (OTs axial) suit un mécanisme E_2 classique. Si on considère les réactivités relatives de ces deux processus, on constate que les rapports k_{anti}/k_{syn} sont relativement faibles; l'ensemble des résultats décrits dans la littérature indique au contraire, pour les dérivés cyclohexaniques, l'existence de différences de réactivité très importantes ($> 10^4$ pour les tosylates de phényl-2 cyclohexyl). Mais, il faut noter que nous avons effectué nos déterminations au moyen de composés β deutériés; or, les résultats décrits précédemment ont toujours été obtenus à partir de dérivés substitués en β par un groupe alkyle ou aryle. Les auteurs admettent implicitement que la présence du substituant β ne perturbe pas la réactivité relative des deux types d'élimination. Cependant, la présence de mécanismes différents pour ces réactions jointe à l'incompatibilité apparente des résultats en présence ou en absence de substituant nous ont conduit à mettre en doute cette hypothèse.

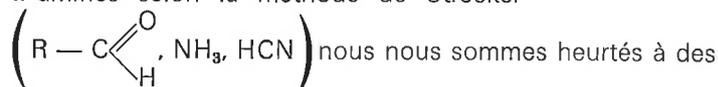
Nous avons alors entrepris de déterminer l'influence d'un groupe méthyle ou phényle β sur la vitesse de l'élimination en série octanique *trans*. Cette étude nous a permis de montrer que les rapports k_{anti}/k_{syn} obtenus au moyen de dérivés substitués en β par un groupe alkyle ou aryle ne sont pas caractéristiques de la différence de réactivité entre l'élimination *anti* et l'élimination *syn* mais reflètent pour une bonne part l'influence du substituant. L'origine de ce phénomène sera discutée à partir des effets stériques et polaires du groupe β . D'autre part, nous considérerons l'influence de la structure du substrat et de la nature du couple base-solvant afin de déterminer si ce comportement présente un caractère général; s'il en était ainsi un certain nombre d'interprétations relatives à la réactivité de l'élimination *syn* dans les cyclohexanes devraient être reconsidérées.

(L.A. 161 « Intermédiaires réactionnels et catalyse homogène », E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)

35. Recherches sur les conditions de synthèse des acides α -aminés selon Strecker,

par MM. M. Lasperas, J. Taillades et A. Commeyras

En étudiant les conditions de synthèse des acides α -aminés selon la méthode de Strecker



nous nous sommes heurtés à des difficultés analytiques en ce qui concerne les réactions d'hydrolyse α -aminonitrile \rightarrow α -aminoamide

\rightarrow α -aminoacide. Si par R.M.N., il est possible d'analyser correctement ces réactions pour les premiers termes de la série ($R = -CH_3, -CH(CH_3)_2$) on arrive très vite à des impossibilités techniques fonction de la nature de R. Dans une première partie nous décrivons une technique générale utilisable théoriquement pour déterminer toutes les cinétiques d'hydrolyse α -aminonitriles \rightarrow α -aminoamides \rightarrow α -aminoacides. C'est la technique du pHstat mise au point à l'aide d'un titrateur Mettler.

L'hydrolyse d'un α -aminonitrile en α -aminoamide s'accompagne d'une augmentation de pH suffisante qui est compensée en chaque instant par addition d'un volume déterminé d'acide de façon à ce que le pH soit maintenu constant au cours de la réaction. A la suite d'une étude théorique du phénomène, nous avons pu déterminer les constantes de vitesse d'hydrolyse de l' α -aminopropionitrile N-méthyl en α -aminoamide dans différents solvants et les comparer à celles obtenues en R.M.N.

Dans une deuxième partie, nous utilisons cette technique dans le but de rechercher des catalyseurs susceptibles d'augmenter la vitesse d'hydrolyse considérée ou de favoriser cette hydrolyse à des pH pour lesquels la réaction naturelle n'a pas lieu.

(Laboratoire de chimie organique, associé au C.N.R.S. n° 82, Université de Montpellier II, Place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

36. Stéréosélectivité dans les réactions de composés cyclopentaniques. Comportement du système bicyclo[3.3.0]octanique *trans* dans quelques réactions d'addition,

par MM. J. P. Vidal, R. Granger, J. P. Girard, J. C. Rossi et J. P. Chapat

Dans le but de préciser les effets stériques en série cyclopentanique, le système bicyclo[3.3.0]octanique *trans* 1, conformationnellement homogène, a été étudié à travers diverses réactions (époxydation, hydroboration, oxymercuration, réduction de dérivés appropriés).



Des arguments d'ordre conformationnel sont avancés pour expliquer la grande stéréosélectivité observée avec cet édifice.

(Laboratoire de chimie organique pharmaceutique, Faculté de Pharmacie et Institut européen des sciences pharmaceutiques industrielles, Montpellier)

37. La réaction de l'oxygène singulet avec des oléfines bicycliques méthylées,

par MM. C. W. Jefford, M. H. Laffer, C. Rimbault et A. F. Boschung

Nous avons fait réagir l'oxygène singulet produit par irradiation de l'oxygène en présence de bleu de

méthylène avec le 2-méthylnorbornène, le 2-méthylénorbornane et les α - et β -pinènes. La nature de l'état de transition a pu être élucidée grâce à l'étude des vitesses et produits de réaction ainsi qu'à l'aide de marquage isotopique (deutérium).

La discussion aura trait à l'importance relative de la tension au sein de la double liaison et des effets stériques ainsi que les conclusions que l'on peut en tirer quant au choix de la réaction par l'oxygène. Nous parlerons également de la probabilité d'un mécanisme faisant intervenir un perépoxyde (ou entièrement concerté.)

(Département de chimie organique, Université de Genève, CH 1211 Genève 4)

38. Influence du précipité de chlorure d'argent sur l'évolution de la réaction entre chlorures allyliques et sels d'argent,

par MM. C. Georgoulis et G. Mathieu

Le rôle longtemps controversé de ce précipité dans l'évolution de la réaction du titre a été examiné. Un système réactionnel modèle a été défini et étudié dans diverses conditions expérimentales.

L'intervention du chlorure d'argent monomoléculaire ou faiblement associé, et celle de l'argent métallique formé par voie photochimique seront discutées, ainsi que l'influence d'adjuvants tels que la polyvinyl pyrrolidone (stabilisant) et le phénylmercaptotétrazole (inhibiteur).

(Université de Paris VI, Laboratoire de cinétique et mécanismes de réactions organiques, C.N.R.S., E.R. 84)

39. Recherches sur la chloration dirigée des hydrocarbures,

par Mlle C. Bédjannin, MM. G. Lanchec et B. Blouri

Étude expérimentale de la chloration, en phase liquide et gazeuse, des hydrocarbures de 4 à 8 carbones. En phase liquide, grâce à l'emploi des solvants électrophiles tels que le benzène ou le sulfure de carbone et à des températures de réaction basses, on substitue de préférence les hydrogènes des carbones secondaires et surtout tertiaires des hydrocarbures saturés. Dans la chloration des monooléfines en phase gazeuse, l'élévation de la température diminue l'importance de la réaction d'addition de l'halogène aux doubles liaisons et favorise la substitution des hydrogènes des carbones primaires. Cependant, dans le cas de l'hexène-1, on n'obtient pas le chloro-6 hexène-1 recherché, mais du chlorométhylcyclopentane.

(C.N.R.S., Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, 2 à 8, rue Henry-Dunant, 94320 Thiais)

40. Étude d'hétérocycles contenant du phosphore par spectrométrie de masse. Spectres de masse de quelques dioxaphosphorinanes et dioxaphospholanes-1,3,2,

par MM. J. Cassan, P. C. Maria et M. Azzaro

Nous avons étudié les spectres de masse d'une série d'esters cycliques de dérivés des acides phosphoriques, thiophosphoriques et phosphoniques.



La dégradation de ces composés s'effectue principalement par coupure des liaisons P — O et O — C de l'hétérocycle s'accompagnant de réarrangements mettant en jeu les hydrogènes portés par les atomes de carbone du cycle.

Les mécanismes de fragmentation peuvent souvent être rapprochés de ceux observés lors de la dégradation des dioxanes, d'une part, et des phosphates non cycliques, d'autre part.

La perte du fragment SH dans la dégradation des dérivés de l'acide thiophosphorique (Y = S dans les formules générales) s'expliquerait par une isomérisie « thiono-thiolo », provenant de la coupure d'une liaison O — C intracyclique, ce genre de coupure prédominant dans la plupart des cas.

(Laboratoire de chimie physique organique, U.E.R.D.M., Campus Valrose, Université de Nice, 06034 Nice Cédex)

41. Réactions d'échange H — D au cours de la fragmentation en spectrométrie de masse de certaines amines tertiaires stéroïdiques,

par MM. C. Marazano et P. Longevialle

Le marquage au D est une technique largement utilisée dans la démonstration des mécanismes de fragmentation en spectrométrie de masse soit pour montrer la présence ou l'absence de tel C (porteur du D) dans un ion donné, soit pour montrer que tel H (ou D) est réarrangé au cours d'une fragmentation.

Or, depuis ces dernières années, on a montré que des phénomènes d'échange H — D (« scrambling ») pouvaient avoir lieu avant la fragmentation remettant en question la localisation initiale de l'isotope dans la molécule et, par conséquent, sa valeur de « marqueur ». L'importance des échanges H — D et son rapport avec la vitesse de fragmentation des molécules ont été montrés dans de nombreux cas de molécules aromatiques et aliphatiques (cétones).

Dans le cas des amines alicycliques, les expériences de marquage au D faites jusqu'à présent se sont généralement révélées assez claires et sans complications. Le mécanisme de fragmentation des diméthylamino-2 et -3-stéroïdes est ainsi démontré sans ambiguïté par deutériation en α du groupement fonctionnel. En revanche, on observe des échanges H — D très importants dans la fragmentation des diméthylamino-1 et -4-stéroïdes. Ces faits seront interprétés à la lumière des mécanismes proposés.

(Institut de Chimie des Substances Naturelles, 91 Gif-sur-Yvette)

42. Calcul empirique des déplacements chimiques en série dioxannique. Applications à la détermination de configuration et à l'analyse conformationnelle,

par MM. P. Maroni, L. Cazaux, J. P. Gorrichon, P. Tisnes, J. G. Wolf et Y. Koudsi

Afin de calculer empiriquement les déplacements chimiques des protons de dioxannes-1,3 méthylés, nous avons tout d'abord dégagé les valeurs de base du déplacement chimique de chaque proton du dioxanne-1,3. Ensuite en utilisant des dérivés méthylés en conformation chaise, nous avons établi une systématique des effets $\Delta\delta$ des groupes méthyles en position quelconque (effets primaires). Pour certaines molécules présentant des interactions gauches, ces divers effets peuvent être modifiés et nous avons évalué ces perturbations (effets secondaires). L'écart final avec la valeur expérimentale est alors corrélé à la déformation du cycle dioxannique. Nous envisagerons les applications de cette méthode à la détermination de configuration et à l'analyse conformationnelle de dérivés cycliques analogues.

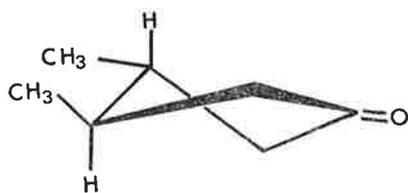
(Laboratoire de synthèse et physicochimie organique, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex)

43. Étude conformationnelle de la diméthyl-3,4 cyclopentanone-trans. Spectres de R.M.N.,

par MM. C. Sablayrolles, J. P. Girard et J. P. Aycard *

L'analyse Raman et infrarouge a permis de montrer que la diméthyl-3,4 cyclopentanone-trans possède la symétrie C_2 .

L'identité des spectres Raman à basse température et à température normale conduisent à admettre la présence d'un seul conformère.

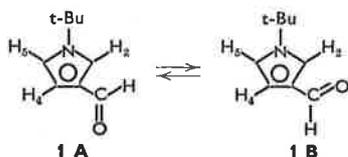


Les spectres de R.M.N. ont été analysés, les constantes de couplage déterminées dans un système $AA'X_3X'_3$ sont en faveur de la conformation présentant les groupements méthyles en position équatoriale.

(Laboratoire de chimie organique pharmaceutique, Faculté de Pharmacie et Institut européen des sciences pharmaceutiques industrielles, Montpellier. * Laboratoire de chimie organique structurale, Faculté des Sciences Saint-Jérôme, Marseille)

44. *Étude conformationnelle et signes de couplages dans le N-tBu-formyl-3 pyrrole,*
par Mlle C. Jaureguiberry *, Mme L. Lacombe ** et M. B. Roques *

Dans le cadre d'études conformationnelles d'aldéhydes hétérocycliques par R.M.N., nous avons étudié le N-tBu-formyl-3 pyrrole, qui présente l'équilibre suivant :



L'existence de la constante stéréospécifique $^5J_{\text{CHO}-\text{H}_5}$ (1) et les expériences d'effet Overhauser montrent que **1A** est le rotamère prépondérant.

Les signes des couplages $^4J_{\text{CHO}-\text{H}_4}$ et $^5J_{\text{CHO}-\text{H}_5}$ ont été déterminés par tickling et double irradiation sélective. Le remplacement du proton aldéhydique par un méthyle permet de discuter du mécanisme de transmission de ces couplages.

(1) B. Roques, C. Jaureguiberry, M. C. Fournier-Zaluski et S. Combrisson, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2693.

(* École Polytechnique, Département de chimie, 17, rue Descartes, 75230 Paris Cédex 05. ** Collège de France, Laboratoire de chimie organique des hormones, 11, place Marcelin-Berthelot, 75005 Paris)

45. *Dédoublément et détermination du pouvoir rotatoire spécifique maximal de cétones et de glycols,*
par MM. J. Brugidou, H. Christol et R. Sales

La réaction stœchiométrique d'un énantiomère du glycol $R-CHOHCHOH-R$ sur une cétone (*dl*) conduit à un mélange 50/50 de deux cétales diastéréoisomères que l'on sépare. L'hydrolyse de chaque cétal fournit un antipode de la cétone. La même réaction réalisée avec un excès de cétone (*dl*) permet par résolution cinétique d'obtenir à côté du mélange de cétales précédent, une cétone partiellement dédoublée. Le calcul de la rotation maximale de la cétone peut être effectué soit à partir du taux d'induction asymétrique déterminé par R.M.N. ou par polarimétrie du mélange de cétales, soit par application de la méthode de Horeau en réalisant une seconde résolution cinétique entre la cétone partiellement dédoublée et un excès de glycol (*dl*).

Ainsi par exemple la (\pm) *t*-butyl-9 spiro[4.5]décانون-6 a été dédoublée quantitativement par la (+) hydrobenzoïne. La résolution cinétique se fait avec un taux d'induction asymétrique de 26 %, et permet de calculer le pouvoir rotatoire spécifique maximal de la cétone $[\alpha]_D^{21} \sim 17^\circ$ confirmé expérimentalement.

Par ailleurs, cette méthode permet en utilisant une cétone optiquement active, de dédoubler les glycols (*dl*) et de déterminer leur pouvoir rotatoire spécifique.

(Laboratoire de chimie organique, E.N.S.C.M., 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier Cédex)

46. *Application de nouveaux dérivés des carboxylates de métaux de transition à la catalyse de polymérisation stéréospécifique du butadiène-1,3,*
par MM. F.-X. de Charentenay et J. Otton

Par réaction d'un agent halogénant (tel le chlorure de thionyle) sur un trifluoroacétate anhydre d'un métal de transition (tels Ni, Co, Mn) dans un éther anhydre, on prépare des complexes « mixtes » de formule générale : $[\text{CF}_3\text{COO M}_T \text{X}]_4$ (éther)_x

où M_T est un métal de transition, X est un halogène, éther est l'éther diéthylique ou le diméthoxyéthane, x est un nombre entier compris entre 3 et 6.

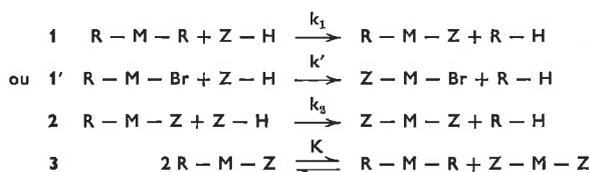
Ces complexes sont peu solubles dans les solvants usuels (à l'exception des éthers). L'étude des spectres électroniques montre que l'atome métallique possède un environnement octaédrique.

Le complexe du cobalt, de formule $[\text{CF}_3\text{COO CoCl}]_4$ (diéthy éther)_x, après élimination de l'éther coordonné, catalyse la polymérisation stéréospécifique photochimique du butadiène-1,3, sans qu'il soit nécessaire d'y ajouter aucun cocatalyseur. L'irradiation, nécessaire à la propagation de la polymérisation, fait intervenir les transitions *d-d* du cobalt. Le seuil de longueur d'onde active se situe en effet aux environs de 600 nm. La stéréospécificité envers l'isomère *cis*-1,4 est peu sensible au milieu de polymérisation. L'étude cinétique a précisé l'ordre en monomère et en catalyseur, et a permis l'élaboration d'un schéma réactionnel.

(Division recherches chimiques de base, Institut Français du Pétrole, 1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92502 Rueil-Malmaison)

47. *Étude de réactions d'organométalliques du groupe II sur des composés à hydrogène mobile,*
par MM. G. Emptoz et F. Huet

Les réactions de protolyse entre des organométalliques du groupe II et des composés à hydrogène mobile peuvent se schématiser principalement de la façon suivante :



La réactivité globale de différents organométalliques du groupe II suit l'ordre : $\text{Et}_2\text{Mg} > \text{Et MgX} > \text{Et}_2\text{Zn} > \text{Et}_2\text{Cd}$. Dans le cas de R_2Cd , et vis-à-vis d'alcools, k_1 est très supérieur à k_2 et l'équilibre **3** est très déplacé vers la gauche ou ne se produit pas. La vitesse et le mécanisme de la réaction **1** dépendent fortement du solvant. La vitesse de la protolyse est également très influencée par la présence, dans le milieu réactionnel, d'halogénures métalliques.

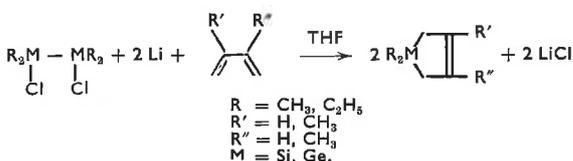
L'étude en R.M.N. de l'alcoolate $\text{Me} - \text{Cd} - \text{O} - t\text{-Bu}$ donne des informations sur sa solvation et sur les

vitesse d'échange. Une interprétation de divers résultats concernant les échanges de groupes méthyle entre différents dérivés organocadmiques peut être proposée.

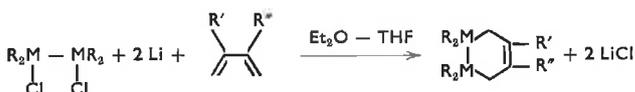
(Laboratoire de chimie organométallique, Bât. 411, Université de Paris XI, 91405 Orsay)

48. Synthèse de dérivés cycliques polysiliciés (et germaniés) β -éthyléniques,
par Mme M. Joanny, M. P. Mazerolles et
Mlle G. Tourrou

L'action du lithium sur un mélange de dérivé disilicié (ou digermanié) 1,2-dihalogéné et de diène conjugué dépend essentiellement de la nature du solvant utilisé : dans l'éther, le lithium est très peu attaqué, tandis que dans le T.H.F. on observe surtout la formation du dérivé résultant de la coupure de la liaison Si — Si (ou Ge — Ge) :



Par contre, dans un mélange éther-T.H.F. (80-20), l'élimination de l'halogène s'effectue sans coupure de la liaison métal-métal et conduit avec un bon rendement au dérivé disila (ou digerma) 1,2-cyclohexénique :

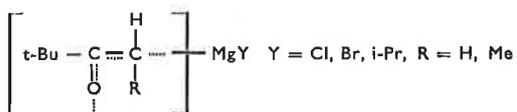


Cette réaction a pu être étendue au dichloro-1,3 hexaméthyl-1,1,2,2,3,3 trisilane et permet d'accéder à des cycles à sept chaînons trisiliciés β -éthyléniques.

(Laboratoire des organométalliques, Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31 Toulouse)

49. Régio et stéréosélectivité dans les additions de dérivés magnésiens de cétones sur des systèmes carbonyles conjugués,
par M. J. Bertrand, Mmes N. Cabrol et Y. Maroni-Barnaud

Quelques dérivés magnésiens de la pinacolone et de l'éthyltertbutylcétone

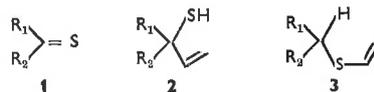


ont été condensés sur la *trans*-chalcone pour conduire aux dérivés d'addition 1-2 et (ou) 1-4. Selon la nature du groupe Y et le mode de préparation de l'intermédiaire magnésien (solvant utilisé par exemple) il est possible de faire varier la régiosélectivité de ces additions et de les rendre éventuellement régiospécifiques : R = H, Y = Br : 100 % addition 1-2; R = H, Y = iPr : 100 % addition 1-4. Nous obtenons également, dans certains cas, des inversions dans la stéréosélectivité de ces additions. Les résultats seront commentés en fonction des différentes espèces nucléophiles envisageables au cours de ces réactions.

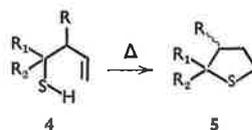
(Équipe de recherches C.N.R.S. n° 13, Laboratoire de synthèse et physicochimie organique, 118, route de Narbonne, 31400 Toulouse)

50. Action des organomagnésiens vinyliques et allyliques sur quelques thiocétone. Cyclisation de thiols β, γ -éthyléniques,
par MM. M. Dagonneau et J. Vialle

Le chlorure de vinylmagnésium réagit sur les thiocétone $R_1R_2C = S$ suivantes : thiobenzophénone 1a, thiopivalophénone 1b et thiopinacolone 1c pour donner, dans un premier temps, les thiols vinyliques correspondants 2. Si le temps de réaction est prolongé au-delà de quelques heures, on obtient les sulfures vinyliques 3.



Ce réarrangement se déroule probablement selon un mécanisme radicalaire ainsi que le suggèrent les spectres de R.P.E. enregistrés au cours de la réaction. Les organomagnésiens allyliques (bromure d'allylmagnésium, R = H, et bromure de crotylmagnésium, R = CH₃) réagissent sur les thiocétone 1a, 1b, 1c, sur le thiocampbre 1d et la thiofenchone 1e pour donner les thiols β, γ -éthyléniques $R_1R_2CSH - CHR - CH = CH_2$ 4. Ces composés conduisent, par cyclisation radicalaire, aux thiolanes substitués 5 correspondants.



(Département de chimie, Université de Caen, 14032 Caen Cédex)

51. Étude comparative de la réaction du cyclohexène avec le couple carboxylate d'argent-iode et le couple acétate mercurique-iode,
par MM. C. Georgoulis et J.-M. Valery

Examen systématique des conditions expérimentales réagissant la stéréospécificité de la réaction de Prévost et Woodward, et comparaison avec le système oléfine-acétate mercurique-iode. Un schéma réactionnel probable pour ces deux réactions sera exposé et discuté.

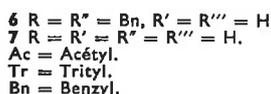
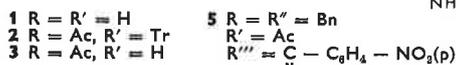
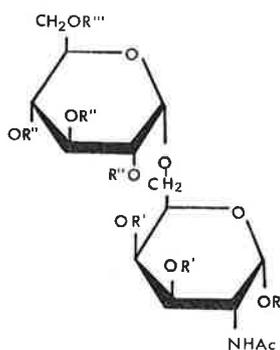
(Université de Paris VI, Laboratoire de cinétique et mécanismes de réactions organiques, C.N.R.S. E.R. 84)

52. Synthèse du dioside acétamido-2 désoxy-2 O-(α -D-glucopyrannosyl)-6 D-galactopyrannose,
par MM. M. Petitou et P. Sinay

On a constaté récemment (1) que l'infection de la souche 5.58 de Salmonella Johannesburg par le phage ϕ 1 (40) faisait apparaître à sa surface un nouveau déterminant antigénique. Une étude structurale comparée des deux polysides extraits de la surface a montré qu'ils ne semblaient différer que par la présence, sur le polyside R⁻ (souche convertie), d'un résidu α -D-glucose lié à la position primaire d'une N-acétyl-D-galactosamine située à l'extrémité d'une chaîne latérale. Le dioside acétamido-2 désoxy-2 O-(α -D-glucopyrannosyl)-6-D-galactopyrannose 7 a pu être isolé (1) en faible quantité après hydrolyse du polyside R⁻ (souche convertie). A des fins de comparaisons, la synthèse de 7 a été donc entreprise. Il a été montré (2) que le bromure 4 (α ou β) était un bon précurseur d' α -glucosides. Effectivement, par réaction de 4 avec 3, dans le benzène à 50° et en présence de pyridine, le dioside 5 se forme avec un rendement de 90 %. 3 est préparé à partir de 1 (3) via l'intermédiaire 2. Par désacylation de 5, le composé 6 a été isolé avec un excellent rendement à l'état cristallin [p.f. 208-209°,



4



$[\alpha]_D^{20} + 90,5^\circ$ (chloroforme)]. Par hydrogénation catalytique, le dioside cherché 7 a été obtenu à l'état cristallin.

(1) R. Girard et A. M. Staub, *Carbohydr. Res.*, 1972, **24**, 457.

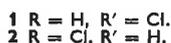
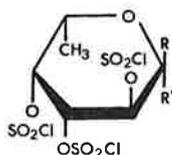
(2) T. Ishikawa et H. G. Fletcher Jr, *J. Org. Chem.*, 1969, **34**, 563.

(3) P. H. Gross, F. Du Bois et R. W. Jeanloz, *Carbohydr. Res.*, 1967, **4**, 244.

(Laboratoire de biochimie structurale, U.E.R. de Sciences fondamentales et appliquées, 45045 Orléans Cédex)

53. Synthèse, propriétés et conformation des chlorures de tri-*O*-chloro-sulfonyl-2,3,4 β- (et α)-*L*-fucopyrannosyle, par MM. J. R. Pougny, P. Sinay et Mme G. Hajduković *

Par réaction à basse température avec le chlorure de sulfuryle, l'α-*L*-fucose est transformé directement (1) en chlorure de tri-*O*-chloro-sulfonyl-2,3,4 β-*L*-fucopyrannosyle 1 [p.f. 112,5°, $[\alpha]_D^{20} - 29^\circ$ (chloroforme)]. La même réaction, effectuée sur un mélange (α + β)-*L*-fucose a permis d'isoler, en plus de 1, le chlorure de tri-*O*-chloro-sulfonyl-2,3,4 α-*L*-fucopyrannosyle 2 [p.f. 71-72°, $[\alpha]_D^{20} - 171^\circ$ (chloroforme)], l'anomère thermodynamiquement le plus stable. Le mécanisme de cette réaction sera expliqué. Une étude détaillée au moyen de la résonance magnétique nucléaire (60 et 100 MHz) montre que 1 et 2 adoptent en solution la conformation 1c (L). Les spectres calculés sur ces bases sont en bon accord avec les spectres expérimentaux. De plus, un spectre de 1 a été enregistré à 250 MHz.



Par réaction avec le méthanol en présence de carbonate d'argent, 1 est transformé principalement en α-*L*-fucopyrannoside de méthyle (rapport α : β égal à 9). De même 2 est transformé en β-*L*-fucopyrannoside de

méthyle (rapport β : α égal à 5,7). Plusieurs conditions de déchlorosulfonylation seront décrites et comparées. Cette étude montre l'intérêt possible de 1 pour la synthèse d'α-*L*-fucosides d'intérêt biologique.

(1) M. E. Rafestin, D. Delay et M. Monsigny, Réunion Section locale de la Société Chimique de France, Orléans, 8 novembre 1972.

(Laboratoire de biochimie structurale, U.E.R. de Sciences fondamentales et appliquées, 45045 Orléans Cédex. * Laboratoire de chimie organique physique, U.E.R. de Chimie, 44-Nantes)

54. Synthèse des diosides acétamido-2 désoxy-2 *O*-(α-*L*-fucopyrannosyl)-6 (ou 4)-*D*-glucopyrannose, par MM. J. R. Pougny et P. Sinay

Les diosides acétamido-2 désoxy-2 *O*-(α-*L*-fucopyrannosyl)-*D*-glucopyrannose sont des composants structuraux des déterminants antigéniques glucidiques de certaines glycoprotéines de groupes sanguins, ainsi que de glycolipides isolés de tissus cancéreux (1).

Dans le cadre d'un programme de nouvelles synthèses de diosides et polyosides d'intérêt biologique, nous décrivons ici la préparation rapide du dioside 3. Ce composé a été récemment préparé (2) à partir d'un bromure de l'α-*L*-fucose d'accès assez difficile.

Le chlorure de tri-*O*-chloro-sulfonyl-2,3,4 β-*L*-fucopyrannosyle 1 (voir communication précédente) est condensé avec l'acétamido-2 di-*O*-acétyl-3,4 β-*D*-glucopyrannoside de benzyle dans le chloroforme, en présence de carbonate d'argent et d'une quantité catalytique de perchlorate d'argent. Il se forme principalement un dioside α, mais avec un rendement assez faible. L'emploi d'acétamido-2 di-*O*-benzyl-3,4 β-*D*-glucopyrannoside de benzyle 2 permet par contre d'accéder, après déprotection, au dioside 3 avec un rendement acceptable.

On indiquera également les résultats de condensations avec différents dérivés de la *N*-acétyl-*D*-glucosamine possédant uniquement à l'état libre la position hydroxylique portée par l'atome de carbone 4.

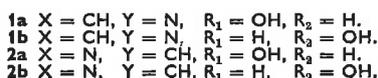
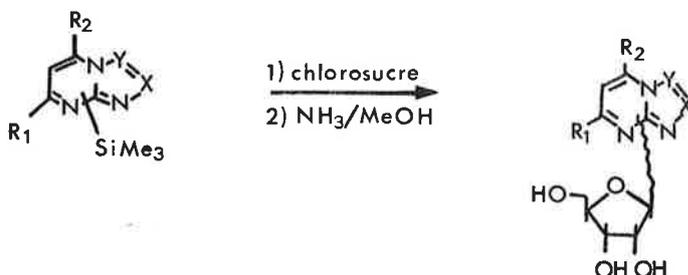
(1) *Blood and Tissue Antigens*, D. Aminoff (Éditeur), Academic Press, 1970.

(2) M. Dejter-Juszynski et H. M. Flowers, *Carbohydr. res.*, 1971, **18**, 219.

(Laboratoire de biochimie structurale, U.E.R. de Sciences fondamentales et appliquées, 45045 Orléans Cédex)

55. Recherche sur les nucléosides de synthèse. 1. Obtention de ribosides de *s*-triazolo-pyrimidines, par MM. J. L. Barascut et J. L. Imbach

A la suite des travaux de R. K. Robins (1) montrant qu'il est possible d'obtenir des nucléosides à partir d'hétérocycles à azote ponté, il nous a semblé intéressant d'étudier la synthèse de nouveaux nucléosides dans les séries *s*-triazolo[2,3*a*]pyrimidine 1 et *s*-triazolo[4,3*a*]pyrimidine 2 afin de tester leur activité.



La synthèse de ces nucléosides est faite par condensation des dérivés triméthylsilylés des bases avec le chloro-1 tri-*O*-acétyl-2,3,5 ribofuranose.

Les nucléosides obtenus sont séparés au niveau bloqué ou débloqué par chromatographie sur colonne.

Le site de ribosidation est démontré par comparaison des spectres U.V. et de R.M.N. des nucléosides avec ceux des dérivés N-méthylés des bases obtenus soit par méthylation directe soit par synthèse univoque à partir d'amino-triazoles-1,2,4 convenablement méthylés.

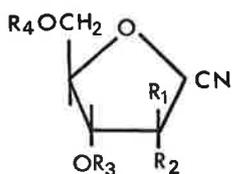
La configuration anomère des nucléosides sur la base du mécanisme de la réaction et de l'étude des spectres de R.M.N. est vraisemblable.

(1) M. W. Winkley, G. F. Judd et R. K. Robins, *J. Heter. Chem.*, 1971, 8, 237.

(Laboratoire de chimie bio-organique U.S.T.L., Place Bataillon, 34000 Montpellier)

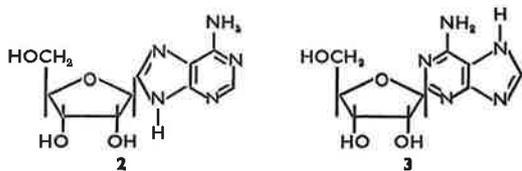
56. *Cyanoglycosides : intermédiaires pour la synthèse de nouveaux C-nucléosides*, par Mmes A. Kolb, C. Gouyette, MM. G. Barnathan, T. Huynh Dinh et J. Igolen

L'action d'un cyanure sur le dérivé halogéné en 1 d'un pentofuranose convenablement protégé conduit aux nitriles suivants :



Ribose, $R_1 = H, R_2 = OBz, R_3 = R_4 = Bz.$
 $R_1 = R_3 = H, R_2 = OH, R_4 = Bz.$
 Arabinose, $R_1 = OBz, R_2 = H, R_3 = R_4 = Bz.$
 $R_1 = OH, R_2 = R_3 = H, R_4 = Bz.$
 Désoxy-2 ribose, $R_1 = R_2 = H, R_3 = R_4 = Tol.$

Les cyanoglycosides 1 servent de matières premières pour la synthèse de nouveaux C-nucléosides imidazoliques et puriques. On décrira en particulier l'obtention des purines 2 et 3, C-nucléosides analogues de l'adénosine.



(Laboratoire de chimie organique, Service de chimie des protéines, Institut Pasteur)

56bis. *Synthèse de l'acide O-(β-D-glucopyranosyl)-5 désoxy-3 octulosonique*, par MM. S. R. Sarfati et L. Szabó

Il est actuellement admis que la région glucidique des endotoxines des Salmonelles se termine par la séquence : (L-glycero-α-D-manno-heptopyranosyl)-1,5-(acide désoxy-3 D-manno-octulosonique). Afin de pouvoir évaluer le comportement d'un acide désoxy-3 octulosonique ainsi lié dans les diverses méthodes de dosage, il est apparu nécessaire de disposer d'un (O-glycosyl)-1,5-(acide 3-désoxy octulosonique). Le composé nommé dans le titre a été synthétisé en couplant l'acétobromo glucose avec le benzyl O-isopropylidène-3,4 β-D-arabinopyranoside et, après enlèvement des groupements protecteurs, la condensation du disaccharide, O-(β-D-glucopyranosyl)-1,2-(D-arabinose),

avec l'acide oxalacétique. Quelques réactions du composé obtenu seront décrites.

(Équipe n° 55 du C.N.R.S., Institut de Biochimie, Université de Paris Sud, 91-Orsay)

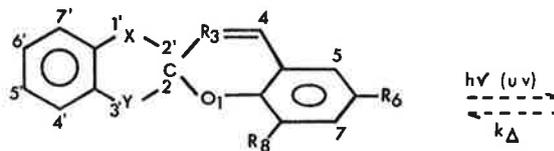
57. *Étude structurale d'une série homologue de phénoxazines et phénothiazines*, par MM. M. Rouillard, N. Giulieri et M. Azzaro

L'étude structurale (R.M.N., I.R., U.V. et E.S.C.A.) de séries homologues d'azaphénoxazines, de phénoxazines et de phénothiazines montre la spécificité de chaque site de substitution. Nos résultats concernant le pliage de ces molécules et la localisation des électrons π, ainsi que des résultats cristallographiques, permettent de noter un comportement différent des phénoxazines et des phénothiazines, notamment les angles dièdres de pliage sont différents suivant les séries considérées et sont fonction de la nature et de la position des substituants.

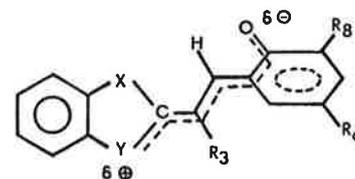
(Laboratoire de chimie physique organique, U.E.R.D.M., Université de Nice, Parc Valrose, 06034 Nice Cédex)

58. *Influence de la structure sur la cinétique de décoloration thermique et le spectre d'absorption de benzospiropyranes photochromes*, par MM. R. Gugliemetti **, F. Garnier *, P. Appriou ** et F. Mentienne *

L'effet général de la structure (X, Y, R₃, R₆ et R₈) sur la transformation photochrome de benzospiropyranes est analysé en ce qui concerne le comportement cinétique et spectroscopique, en solution dans le toluène.



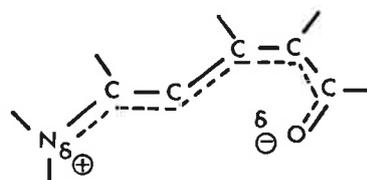
Forme fermée incolore (F.F.)



Forme ouverte colorée (F.O.)

Avec X = S, O, Se; Y = N — CH₃, S; R₃ = alkyles, aryles *para*-substitués; R₆ = NO₂, OCH₃; R₈ = H, NO₂, OCH₃.

La constante cinétique de décoloration thermique de la forme ouverte colorée (k_Δ), prise comme mesure quantitative de la stabilité thermique, varie d'un facteur 1000 avec différents substituants. Une délocalisation électronique importante apparaît au niveau du squelette



de la forme ouverte colorée. L'effet stérique qui empêche la planéité de la molécule et destabilise ainsi la forme colorée agit principalement en position 3.

La nature des hétéroatomes X et Y en position 1' et 3' influe de façon importante sur la stabilité de l'état coloré. L'inversion des substituants nitro et méthoxy en position 6

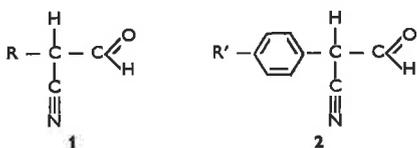
et 8 modifie complètement la stabilité relative lors du passage d'un spiropyranne benzothiazolinique à un spiropyranne benzodithiolinique.

Le spectre d'absorption de l'état coloré est très peu sensible à l'effet de structure.

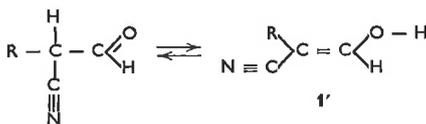
(* Laboratoire de chimie organique physique, associé au C.N.R.S. L.A. 34, Université de Paris VII. ** Laboratoire de synthèse organique, Université de Bretagne occidentale, 6, avenue Victor-Le-Gorgeu, 29283 Brest Cédex)

59. Oxydation anodique à l'électrode de platine d'ions énolates α -cyanés,
par MM. J. M. Kern et P. Lochert

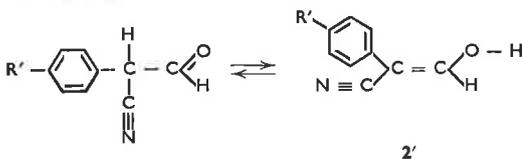
Dans le cadre de l'étude des aldéhydes α -cyanés qui avait pour commencer porté sur l' α -cyano-isobutanal, aldéhyde non-énolisable (1, 2), une double série d'aldéhydes α -cyanés énolisables, de formules générales 1 et 2



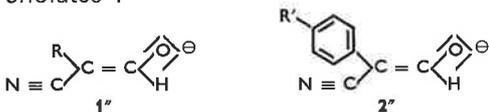
a été synthétisée. Ces aldéhydes, sujets à l'équilibre aldéhyde-énol en solution neutre



et surtout



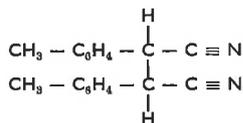
sont transformés en solution aprotique basique (D.M.S.O. + *t*-BuO⁻K⁺) entièrement en leurs anions énolates :



Suite à un travail sur l'oxydation à la microélectrode de platine tournante de carbanions « vrais » (dérivant de carboacides) en milieu D.M.S.O. fortement basique (3), l'étude de l'oxydation anodique, dans des conditions analogues, des aldéhydes α -cyanés énolisables et de leurs énolates de sodium a été entreprise.

Tous les aldéhydes α -cyanés énolisables des types 1 et 2 donnent une vague d'oxydation anodique caractéristique de l'espèce électroactive 1'' ou 2'' en milieu D.M.S.O. additionné de *t*-BuO⁻K⁺, vague d'oxydation de potentiel sensiblement identique à celui de la vague obtenue pour une solution dans le D.M.S.O. neutre (ClO₄⁻-Li⁺) de l'énolate de sodium préalablement préparé, isolé et purifié. Mais à la différence des carbanions de carboacides faibles ou très faibles, qui s'oxydent déjà entre -1,4 V et -0,6 V/ferrocène-ferricinium (3), les énolates en question ne s'oxydent que dans un domaine de potentiel nettement moins négatif : -0,18 V à +0,05 V/ferrocène-ferricinium, domaine voisin de celui d'oxydation des butadiènes-1,3 olates alcalins disubstitués (4). Le potentiel d'oxydation anodique E_{1/2} varie en fonction de la nature de R ou de R'.

Des essais d'électrolyse préparative à potentiel contrôlé ont montré que l'oxydation anodique de ces énolates consomme un électron par molécule. Dans le cas de l'oxydation de l'énolate 2'' avec R' = CH₃, le produit final d'oxydation isolé a été le ditoluyloxy-succinodinitrile :



résultat d'une dimérisation du radical accompagnée de décarbonylation.

- (1) J. M. Kern et P. Federlin, *Bull. Soc. chim.*, 1972, p. 4379.
- (2) J. M. Kern et P. Federlin, *Bull. Soc. chim.*, 1972, p. 4383.
- (3) P. Lochert et P. Federlin, *Tetrahedron Letters*, 1973, sous presse.
- (4) R. Gelin, M. Breant et D. Makula, *C.R. Acad. Sci.*, 1965, 260, 5767.

(Laboratoire de chimie organique physique I, Institut de chimie de l'Université L.-Pasteur de Strasbourg, 1, rue Blaise-Pascal, 67-Strasbourg)

60. Mélanges nitrométhane-chlorure d'aluminium : propriétés oxydantes et acidité,
par Mme D. Bauer et M. A. Foucault

Le nitrométhane se dégrade lentement en présence de chlorure d'aluminium (1 à 5 M/l). Parmi les produits de dégradation, il se forme du chlorure de nitrosyle NOCl, composé dont la présence explique les propriétés oxydantes des mélanges CH₃NO₂ — AlCl₃.

On passera en revue les possibilités d'utilisation de ces milieux pour les réactions d'oxydation de composés organiques, pour les réactions de nitrosation et pour la protonation de bases très faibles.

(Laboratoire de chimie analytique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris)

61. Détermination des propriétés basiques et réductrices de solutions d'organomagnésiens dans le tétrahydrofurane,
par MM. C. Chevrot, J. C. Folest, M. Troupel et J. Périchon

La détermination expérimentale des propriétés basiques d'organomagnésiens en solution dans le tétrahydrofurane (T.H.F.) a pu être effectuée par des relevés voltampérométriques et potentiométriques à une électrode indicatrice à hydrogène. Les organomagnésiens mixtes sont suffisamment conducteurs dans le T.H.F. pour opérer en absence d'un sel conducteur. De toute manière, la présence d'un sel conducteur tel LiClO₄ ou NBu₄ClO₄ ne modifie pas sensiblement les relevés. Par contre, pour les organomagnésiens symétriques la présence de NBu₄ClO₄ anhydre est requise pour effectuer les relevés voltampérométriques, ces composés n'étant pas conducteurs dans le T.H.F. Le comportement particulier d'organomagnésiens tels CH₃ — (CH₂)₂ — CH₂ — OMgX ou C₆H₅NHMgX est d'autre part étudié.

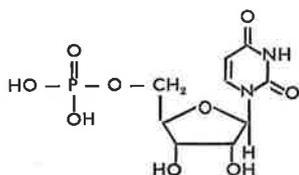
Enfin, une étude semi-quantitative des propriétés réductrices des composés de Grignard mixtes dans le T.H.F. a été réalisée : en confrontant les résultats obtenus d'une part, à l'aide de relevés des courbes intensité-potential à une électrode indicatrice de nature différente (or, platine, platine platiné, argent...) et d'autre part, en suivant à l'aide de méthodes électrochimiques ou spectrophotométriques la réaction de réduction de

quelques hydrocarbures aromatiques polynucléaires (pérylène, pentacène, naphtacène, rubrène...) par les organomagnésiens.

(Laboratoire d'électrochimie organique de l'Université Paris Val-de-Marne, Avenue du Général-de-Gaulle, 94000 Créteil)

62. Radiochimie de dérivés des acides nucléiques : effets du rayonnement γ sur l'acide uridylique, par Mlle R. Ducolomb, MM. J. Cadet et R. Téoule

L'étude de l'action des rayons γ sur l'acide uridylique ^{14}C en solution aqueuse aérée a été effectuée à la concentration 10^{-4} M à pH 6.



Nous avons identifié principalement les produits de rupture de la liaison N-glycosidique du nucléotide dont les rendements radiochimiques ont été calculés pour 16 Krads. Ce sont les dihydroxy-5,6 dihydro-5,6 uracile *cis* ($G = 0,03$) et *trans* ($G = 0,05$); la formyl-N glyoxyl-N' urée (ou formyl-N hydroxy-5 hydantoïne) (G traces); l'acide isodialurique ($G = 0,01$); l'hydroxy-5 hydantoïne ($G = 0,01$); l'alloxane (G traces); l'acide parabanique (G traces) et l'uracile ($G = 0,28$). Seul l'uracile avait été déjà mis en évidence.

La ribonolactone phosphate a pu être décelée indirectement par une réaction d'hydrolyse enzymatique. Cette substance est susceptible d'expliquer la rupture de la liaison N-glycosidique par un mécanisme d'oxydation en 1'. L'attaque au niveau du ribose serait responsable en grande partie de la coupure de la liaison glycosylamine qui est un phénomène important.

La base reste toutefois la partie la plus radiosensible vis-à-vis de l'action des radicaux hydroxyles.

(Laboratoire de radiologie, B.P. 85, Centre de tri 38041 Grenoble Cédex)

63. Irradiation gamma de la cytosine en solution aqueuse aérée, par M. M. Polverelli, Mlle R. Ducolomb, MM. J. Cadet et R. Téoule

La cytosine irradiée par le rayonnement γ en solution aqueuse aérée se décompose selon deux mécanismes. Après saturation de la double liaison 5,6 par les radicaux libres hydroxyles provenant de la radiolyse de l'eau, il y a : soit désamination de la cytosine et formation des dérivés saturés existant aussi dans la radiolyse de l'uracile, soit conservation du groupement aminé en C-4.

Les produits provenant de la désamination de la cytosine ont été isolés et identifiés à l'aide de la microspectrométrie infrarouge, de la R.M.N. et de la spectrométrie de masse. Ce sont : les dérivés dihydroxy-5,6 dihydro-5,6 uracile *cis* et *trans*, l'acide isodialurique, l'hydroxy-5 hydantoïne, l'acide parabanique, la formyl-urée, l'acide oxalurique et l'urée. L'alloxane et la formyl-N glyoxyl-N' urée sont décelées à l'état de traces.

L'étude cinétique de la formation de ces produits de radiolyse a permis de calculer les rendements radiochimiques. La cytosine a un $G = 2,49$ du même ordre de grandeur que celui de l'uracile irradié dans les mêmes conditions. Les dérivés dihydroxy-5,6 dihydro-5,6 uracile *cis* et *trans* sont dix fois moins importants que dans la radiolyse de l'uracile.

L'identification du biuret et la mise en évidence du produit

majeur de la radiolyse de la cytosine, de formule brute $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$, témoignent de la possibilité d'un autre type de dégradation de la cytosine.

(Laboratoire de radiologie, B.P. 85, Centre de tri, 38041 Grenoble Cédex)

64. Radiochimie des acides nucléiques. Irradiation γ de l'A.D.N. en solution aqueuse aérée, par MM. R. Téoule, A. Bonicel, C. Bert, J. Cadet et M. Polverelli

L'A.D.N. d'Escherichia Coli sélectivement marqué au ^{14}C sur le groupement méthyl de la thymine a été soumis au rayonnement γ à pH 7 et à la concentration de 500 mg/l en solution aqueuse aérée. Dans nos conditions expérimentales l'autoradiolyse due à la présence du ^{14}C est négligeable. Les produits de rupture du fragment thymine ont été séparés par chromatographie sur couches minces et identifiés par leur R_f dans différents solvants puis par des microréactions spécifiques.

Les principales substances sont les suivantes : thymine 1 ; dihydroxy-5,6 dihydro-5,6 thymine *cis* et *trans*; acide hydroxy-5 méthyl-5 barbiturique; hydroxy-5 méthyl-5 hydantoïne; formyl-N pyruvyl-N' urée; pyruvamide 2. Aux faibles doses (12 500 rads) 1 est le produit préférentiellement formé; aux fortes doses (500 000 rads) 2 est prépondérant. Ces composés résultent de l'attaque du radical hydroxyle produit par radiolyse de l'eau. Le pyruvamide qui ne se forme pas par radiolyse de la thymine en solution aqueuse doit provenir de l'attaque des chaînes polynucléotidiques par les espèces primaires OH et non de leur interaction sur la thymine libérée dans le milieu. On compare le comportement sous rayonnement de la portion thymine suivant qu'elle est libre ou bien partie intégrante de la thymidine ou de l'A.D.N. bicaténaire.

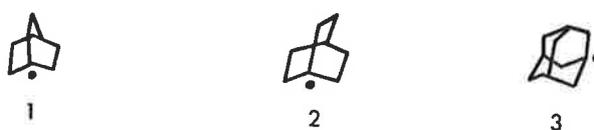
(Laboratoire de radiologie, B.P. 85, Centre de tri, 38041 Grenoble Cédex)

65. Réaction de substitution homolytique : influence de la structure du radical, par M. J. Fossey

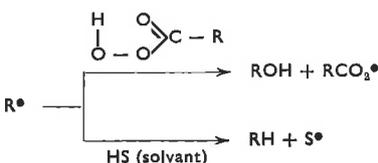
Les caractéristiques d'une réaction de substitution homolytique



dépendent, entre autres choses, de la structure du radical R^\bullet . Afin de mieux connaître la relation existant entre la structure du radical et la réactivité du système, nous avons étudié le comportement des radicaux en tête de pont suivants :



obtenus à partir des peracides correspondants. Leur réactivité est déterminée par compétition entre deux réactions



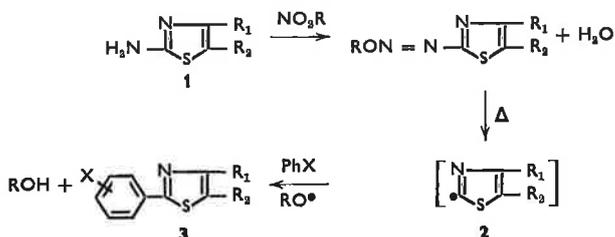
Le radical 1 ne réagit pas sur le peracide mais arrache

presque uniquement l'hydrogène du solvant alors que le radical **3** conduit essentiellement à l'alcool. Une interprétation de ces résultats sera donnée.

(Groupe de recherche n° 12 du C.N.R.S., 2, rue Henri-Dunant, 94-Thiais)

66. *Mise en évidence de la polarité des radicaux thiazolyl-2 diversement substitués en position 5,* par MM. M. Lebreton, G. Vernin, H. J. M. Dou et J. Metzger

Nous avons relevé les pourcentages en isomères et les vitesses relatives au benzène, de divers substrats aromatiques PhX (avec X = Me, Et, *i*Pr, *t*Bu, OMe, Cl, Br, COMe, CO₂Me, C ≡ N, NO₂) vis-à-vis des radicaux thiazolyl-2 **2**, libérés par décomposition thermique des amino-2 thiazoles correspondants **1**, en présence de nitrite d'alkyle, selon la méthode de Cadogan :



o-, *m*-, *p*-aryl-2 thiazoles. Dans **1**, **2** et **3** R₁ = H ou Me; R₂ = H, Me, Br, CO₂Me, NO₂.

Les résultats obtenus montrent un accroissement du caractère électrophile des radicaux thiazolyl-2 substitués en position 5 par des groupements électron-attracteur tels que Br et NO₂.

Ce caractère électrophile est également renforcé dans le radical méthyl-4 carbéthoxy-5 thiazolyl-2, mais dans ce cas, un effet d'encombrement stérique a été observé, en particulier avec le tertibutylbenzène et le *p*-isopropyltoluène.

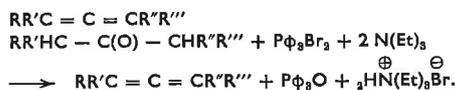
Quant aux substituants méthyle en 4 et 5, ils n'ont qu'une très faible influence sur la polarité du radical thiazolyl-2.

L'identification des aryl-2 thiazoles **3** a été réalisée par C.P.V. (incrément de rétention et indices de Kovats) et confirmée par spectrométrie de masse couplée avec la chromatographie en phase gazeuse.

(Laboratoire de chimie organique A, associé au C.N.R.S., L.A. 126, Université de Provence, Saint-Jérôme, 13013 Marseille)

67. *Contribution à l'étude de la réactivité du dibromotriphénylphosphorane vis-à-vis des cétones comportant en β un groupement électro-attracteur,* par M. G. Buono

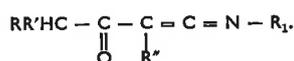
L'addition de composés cétoniques du type : RR'HC — C(O) — CHR''R''' au dibromotriphénylphosphorane en présence de triéthylamine conduit aux composés alléniques suivants :



Les cas suivants seront plus spécialement évoqués :

(R, R' : H, Me, Et) (R'' = Me, Et) (R''' = COCH₃, CO₂Et, C ≡ N).

Les rendements sont variables suivant la nature de R'''. Dans le cas où R''' = CONHR₁ la réaction évolue vers la formation d'une cétone α-cetenimine :



La réaction a été étendue à la synthèse d'esters α-cetenimines.

Un examen rapide des divers mécanismes proposés pour interpréter ces résultats est donné; cet examen montre que la formation du système allénique fait appel soit à un sel d'énoïl phosphonium intermédiaire soit à un sel de phosphonium.

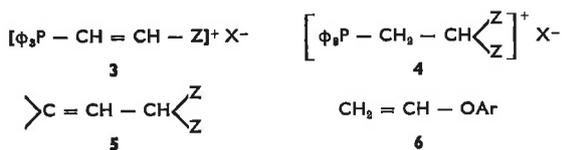
(I.U.T. de Marseille, Traverse Susini, 13337 Marseille Cédex 4, École Supérieure de Chimie de Marseille, Centre de Saint-Jérôme, Université de Provence, 13397 Marseille Cédex 4)

68. *Synthèse et réactivité des sels d'éthynyltriphénylphosphonium,* par MM. H. Christol, H.-J. Cristau, J. P. Joubert et M. Soleiman

Les sels d'éthynyltriphénylphosphonium **1** sont synthétisés à partir des sels de bis-(triphénylphosphonio)-1,2 éthylène **2**.



Le sel **1** donne, en particulier, des réactions de vinylation qui conduisent à de nouvelles synthèses de composés tels que **3**, **4**, **5** et **6** :



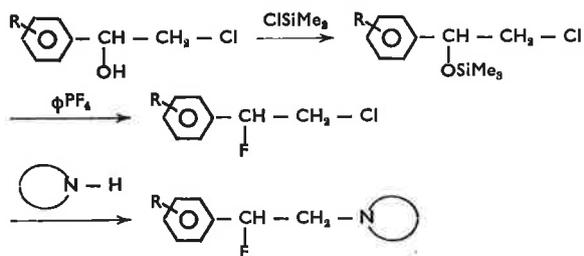
Z = —OR, —SR, —NR₂, —PR₂.

Les réactions de vinylation permettent en outre de discuter le mécanisme de l'hydrolyse basique des sels de phosphonium au stade de la décomposition du quasiphosphorane intermédiaire.

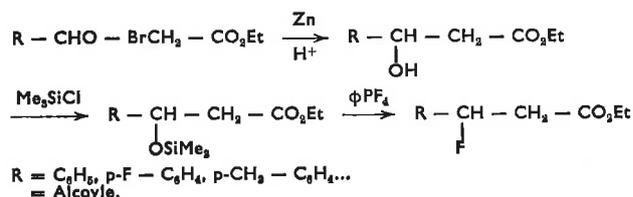
(Laboratoire de chimie organique E.N.S.C.M., 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier)

69. *Nouvelle synthèse sélective d'esters β-fluorés,* par MM. R. Nabet et R. Guedj

De précédents travaux (1, 2) nous avaient permis d'accéder aux amines β-fluorées β-aromatiques grâce à l'utilisation du phényl tétrafluorophosphorane (C₆H₅PF₄) comme agent de fluoration.



Nous avons extrapolé cette méthode de *fluoration sélective* à l'obtention des esters β-fluorés du type R — CHF — CH₂ — CO₂Et. La séquence réactionnelle utilisée peut être ainsi résumée :



Les mécanismes plausibles de ce type de réaction sont discutés.

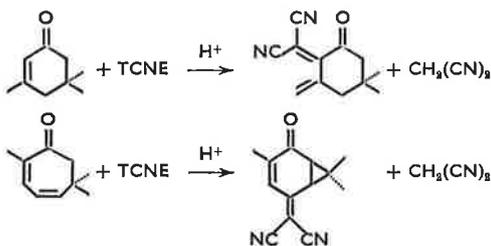
(1) Nouvelle voie de synthèse d'amines cycliques β -fluorées, R. Guedj, R. Nabet et T. Wade, *C.R. Acad. Sci.*, 1972, 274, série C, 1317.

(2) Amines β -fluorées, β -aromatiques, synthèse et étude par R.M.N. du fluor, R. Guedj, R. Nabet et T. Wade, *Tetrahedron Letters* (sous presse).

(Institut de Mathématiques et Sciences Physiques, Laboratoire de chimie structurale organique, Parc Valrose, 06034 Nice)

70. Une réaction d'addition-fragmentation du tétracyanoéthylène, par MM. M. Acar, A. Cornélis, P. Laszlo et C. Pasquet

Du fait de son excellent caractère diénophile, l'aptitude du tétracyanoéthylène (T.C.N.E.) à subir des réactions d'addition-fragmentation est largement méconnue. Or, cette molécule offre une bonne stabilisation potentielle à une charge négative sur l'un ou l'autre des carbones porteurs du groupement *gem*-dicyano. Pour autant qu'on la mette en présence d'un substrat pouvant fournir deux hydrogènes acides, un produit d'addition-fragmentation apparaît, accompagné par l'élimination de malonitrile. Les exemples de cette réaction ionique qui seront présentés, et dont les mécanismes seront discutés, sont les suivants :

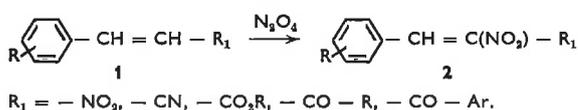


(Institut de Chimie, Université de Liège au Sart-Tilman, par 4000 Liège 1, Belgique)

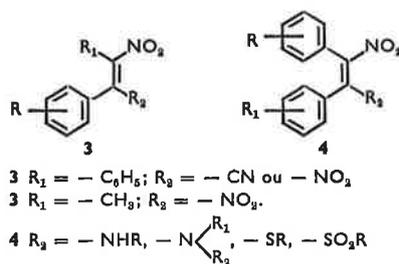
71. Nitration de dérivés stilbéniques α -substitués et styréniques β -substitués par le bioxyde d'azote : obtention sélective de nouvelles séries de dérivés nitrés substitués et généralisation de la méthode à la préparation de séries nitrées connues, mais d'accès difficile, par MM. J.-C. Doré et C. Viel

L'étude de l'activité antitumorale de dérivés arylnitrovinyls a conduit les auteurs à envisager la préparation de dérivés possédant un second groupement électroattracteur en α ou en β du $-\text{NO}_2$ de la double liaison nitrovinyls.

Pour la synthèse des *gem* β -dinitrostyrènes, ainsi que pour celle des *gem* β -cyano β -nitrostyrènes, les auteurs ont adopté la méthode déjà décrite de nitration du dérivé β -styrénique correspondant 1 par le bioxyde d'azote. Cette méthode a été généralisée à la nitration de dérivés du type 1 caractérisés par une double liaison activée par la présence d'un groupement électroattracteur.



Des considérations sur le mécanisme de cette nitration ont conduit les auteurs à envisager dans un premier temps la généralisation de cette méthode à la nitration directe de dérivés β -nitrostyréniques β -substitués et de stilbènes α -substitués. C'est ainsi que les dérivés de type 3 ont été préparés avec d'excellents rendements.



Les dérivés 3 pour lesquels $R_2 = -\text{CO}_2\text{H}$ ou $-\text{CO}_2\text{R}$ n'ont pas été isolés et seuls, les α,β -dinitrostilbènes correspondants ont été obtenus. Le mécanisme de cette réaction sera discuté.

L'action de réactifs nucléophiles sur les α,β -dinitrostilbènes substitués (3, $R_1 = -\text{C}_6\text{H}_5$, $R_2 = -\text{NO}_2$) a conduit aux dérivés stilbéniques de type 4, toujours avec d'excellents rendements.

L'obtention des dérivés des types 2, 3 et 4 permet d'envisager leur utilisation comme points de départ de synthèses ultérieures, certaines étant actuellement en cours au laboratoire.

La stéréochimie des dérivés nitrés obtenus a été déterminée par spectroscopie R.M.N. et électronique.

(C.N.R.S. Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C.N.R.S., 2 à 8, rue Henry-Dunant, 94320 Thiais)

Division de chimie physique et chimie minérale

Communications

1. Une série inédite d'hypovanadates : $\text{CaV}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 1, 2, 3, 4$), par MM. J.-C. Bouloux et J. Galy

L'étude du système $\text{CaO} - \text{VO}_2$ permet de mettre en évidence quatre hypovanadates de calcium : CaVO_3 de type perovskite, CaV_2O_5 et CaV_3O_7 orthorhombique, enfin CaV_4O_9 quadratique.

Dans les structures cristallines de CaV_2O_5 , CaV_3O_7 et CaV_4O_9 , l'environnement du vanadium 4^+ est de type pyramidal à base carrée. Ces pyramides liées par des arêtes ou des sommets communs constituent des feuillets de composition $(\text{V}_n\text{O}_{2n+1})_m^{2m-1}$. Les atomes de calcium situés entre ces feuillets en assurent la cohésion. Les structures cristallines de CaV_2O_5 , CaV_3O_7 et CaV_4O_9 se déduisent de CaVO_3 par l'introduction de plans de cisaillement cristallographiques, donnant naissance ainsi à une famille originale de composés de formule $\text{CaV}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 1, 2, 3$ et 4).

(Service de chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33405 Talence)

2. Sur le polymorphisme des vanadates de cuivre II, par Mme D. Mercurio et M. B. Frit

Le métavanadate de cuivre CuV_2O_6 et le pyrovanadate $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ présentent chacun deux variétés allotropiques α et β .

Les caractéristiques structurales de ces diverses variétés ont été précisées par diffraction X sur échantillons mono ou polycristallins.

La variété α de CuV_2O_6 de symétrie triclinique se transforme réversiblement à 620°C en la variété β de symétrie monoclinique (groupe d'espace C 2/m).

La variété α du pyrovanadate $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace Fdd2) avec une structure originale. Elle donne naissance de manière réversible à 710°C à la variété β de symétrie monoclinique (groupe d'espace C 2/c).

Dans chaque cas, la comparaison des structures et l'étude de l'évolution du spectre de diffraction X en fonction de la température permettent d'élucider le processus cristallographique de la transition $\alpha \rightleftharpoons \beta$.

(Laboratoire de chimie structurale, U.E.R. des Sciences, 123, rue Albert-Thomas, 87100 Limoges)

3. Structure cristalline de α - $\text{Hg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, par MM. M. Quarton *, J. Angenault ** et A. Rimsky ***

Des monocristaux ont pu être obtenus, par fusion du mélange $2\text{HgO} - \text{V}_2\text{O}_5$ suivie d'un refroidissement très lent et d'un recuit. Leur étude, par diffraction des rayons X nous permet de déterminer les caractéristiques cristallographiques de ce composé : système (orthorhombique), paramètres ($a = 7,165 \text{ \AA}$, $b = 3,636 \text{ \AA}$, $c = 21,52 \text{ \AA}$), groupe spatial (Pnma). L'étude structurale est poursuivie grâce à des projections généralisées de Patterson, sections de densité électronique et séries-différences dans lesquelles les contributions des cations ont été soustraites. Enfin une correction des erreurs systématiques par zones de l'espace réciproque permet de minimiser les erreurs expérimentales. On affine ainsi de façon très satisfaisante les coordonnées et les coefficients d'agitation thermique, particulièrement ceux des atomes légers.

La structure est composée de chaînes $(\text{VO}_3)_\infty$ parallèles à la direction b . Des atomes de mercure relient deux de ces chaînes par des liaisons à caractère électrostatique, formant un ensemble $(\text{Hg}(\text{VO}_3)_2)_\infty$. Entre ces ensembles ainsi obtenus, il y a insertion de chaînes neutres $(\text{HgO})_\infty$ identiques à celles rencontrées dans la structure de HgO (variété orthorhombique).

(* Équipe de recherche du C.N.R.S. n° 9, ** Laboratoire de chimie minérale de Paris VI, Tour 44, 2° étage, *** Laboratoire de cristallographie, associé au C.N.R.S., Tour 16, 2° étage, 4, place Jussieu, 75005 Paris)

4. Propriétés structurales et thermodynamiques de nouvelles phases VPO_x ($4,50 \leq x \leq 5$), par Mme E. Bordes et M. P. Courtine

Lors d'un travail précédent, nous avons mis en évidence les méthodes de préparation et les conditions d'obtention des deux formes α et β de l'oxysel $\text{V}^{\text{V}}\text{OP}^{\text{V}}\text{O}_4$. Cet oxysel présente un intérêt particulier dans ses propriétés structurales et thermodynamiques comparables à celles de l'oxyde V_2O_5 .

Placé sous diverses atmosphères réductrices, VOPO_4 délivre facilement de nouvelles phases VPO_x ($4,50 \leq x \leq 5$), dans lesquelles les états de valence formels du vanadium sont 5 et 4. Ces observations nous ont conduits à mesurer à différentes températures les pressions partielles d'oxygène en équilibre avec ces phases, en suivant l'évolution de ces dernières par microthermogravimétrie, permettant ainsi de mieux connaître leur existence et l'étendue des domaines d'homogénéité correspondants.

Nous avons pu isoler en particulier le composé $\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_9$ obtenu à partir de α et β VOPO_4 dans certaines conditions expérimentales. Outre la méthode précédente, une étude cinétique par A.T.G. et A.T.D. et structurale par diffraction X et électronique a permis de compléter sa caractérisation. Sa structure cristalline semble pouvoir être décrite à partir de la compression des motifs de VOPO_4 le long des certains plans de cisaillement, comme, d'une façon analogue, certains des sous-oxydes $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$ dérivent de celle de V_2O_5 .

(Laboratoire de cinétique chimique de l'Université de Paris VI, 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris)

5. Évolution structurale des phases MVTeO_5 ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs et Ag}$), par MM. J. Darriet et J. Galy

Une famille inédite de composés définis de formule MVTeO_5 appartenant aux systèmes $\text{M}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TeO}_2$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Ag}$) a été mise en évidence. Toutes ces phases sont isotypes et de symétrie monoclinique sauf LiVTeO_5 et CsVTeO_5 qui sont respectivement de symétrie orthorhombique et cubique. La structure cristalline de chacun des trois types de phase a été déterminée sur monocristal. L'influence de l'élément M sur la nature du réseau $(\text{VTeO}_5)_n^-$ et la coordinence du tellure est développée.

(Service de chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33405 Talence)

6. Sur de nouveaux oxydes ternaires non stœchiométriques d'euporium divalent de type « bronzes oxygénés de tungstène », par MM. G. Desgardin, J. P. Fayolle et B. Raveau

L'étude des systèmes $\text{EuO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ et $\text{EuO} - \text{Ta}_2\text{O}_5$ conduit à de nouveaux niobates et tantalates de type bronzes oxygénés de tungstène quadratiques $\text{Eu}_x(\text{MO})_y\text{MO}_3$ ($M = \text{Ta, Nb}$) dont les domaines d'homogénéité et les caractéristiques cristallographiques ont été déterminés par diffraction X et diffraction électronique.

L'étude du système $\text{Eu} - \text{Nb} - \text{O}$ montre de plus l'existence des bronzes oxygénés de niobium Eu_xNbO_3 de type bronze de tungstène quadratique pour $0,5 < x \leq 0,6$ et de type pérovskite pour $0,8 \leq x \leq 1$. Les caractéristiques cristallographiques de ces nouvelles phases sont déterminées. Le remplacement partiel des éléments d'insertion par l'euporium divalent dans les phases $(\text{ABC})\text{M}_5\text{O}_{15}$ ($M = \text{Ta, Nb}$) de structure type bronze oxygéné de tungstène a également été étudié.

(Groupe de cristallographie et chimie du solide, Laboratoire de chimie minérale industrielle, Université de Caen, 14032 Caen Cédex)

7. Étude cristallochimie comparée de quelques composés de coordination de l'histamine avec des métaux de la première série de transition et de l'ion histaminium, par MM. J. J. Bonnet et Y. Jeannin

L'histamine, produit de la décarboxylation enzymatique de l'histidine, est étudiée sous l'aspect cristallochimique. Deux formes de l'histamine coordonnée, histamine diprotonée et histamine coordonnée d'un métal de transition, sont examinées et comparées.

Cette étude permet de mettre en évidence que, dans tous les composés de coordination étudiés, le coordonné bidendate histamine se présente sous la forme du 4-(2-aminoéthyl-imidazole, alors que l'histamine base libre obtenue à l'état solide est le 5-(2-aminoéthyl-imidazole (J. J. Bonnet et J. A. Ibers). Le cycle imidazole, rencontré dans l'histamine base libre, dans les composés de coordination et dans l'ion histaminium, possède une géométrie qui fait ressortir le caractère résonant de ce cycle. La variation, d'un composé à l'autre, de l'angle dièdre des deux plans qui contiennent dans tous les cas tous les atomes de l'histamine, à l'exception de ceux d'hydrogène, est discutée.

L'environnement des métaux de transition est comparé. Dans le cas particulier du cuivre (II), un nouvel exemple de l'effet Jahn-Teller est mis en évidence.

(U.E.R. de Chimie inorganique, Laboratoire associé n° 160, Université Paul-Sabatier, Toulouse)

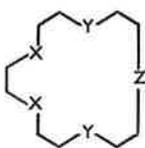
8. *Pentacoordination : préparation et étude spectroscopique de nouveaux complexes pentacoordinés du nickel II et de la triméthylstibine,*
par M. M. F. Ludmann-Obier, Mme M. Dartiguenave et M. Y. Dartiguenave

Dans le cadre de l'étude des complexes pentacoordinés du nickel II obtenus avec des coordinats monodentates, nous avons isolé pour la première fois les deux composés $\text{NiBr}_2[\text{Sb}(\text{CH}_3)_3]_3$ et $\text{NiI}_2[\text{Sb}(\text{CH}_3)_3]_3$. Leurs spectres électroniques ont été déterminés à 295 K et 77 K, aussi bien à l'état solide qu'en solution non aqueuse. L'interprétation de ces spectres nous permet de proposer pour les deux complexes une structure électronique basée sur la géométrie d'une *trans* bipyramide trigonale légèrement déformée.

(Laboratoire de chimie minérale et structurale, associé au C.N.R.S. L.A. 134, Institut de Chimie, Université Louis-Pasteur, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg)

9. *Macrocycles pentadendates. Propriétés complexantes vis-à-vis des métaux de transition,*
par MM. R. Louis et R. Weiss

Nous avons à l'aide de la méthode de « haute dilution » préparé une série de macrocycles nouveaux à cinq hétéroatomes :



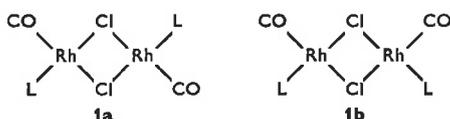
avec X, Y, Z = NH, O, S.

Ces molécules forment des complexes avec un grand nombre d'ions métalliques (Fe II, Co II, Ni II, Pd II, Ag I). Les structures moléculaires de plusieurs complexes ont été établies. Les résultats obtenus seront présentés et les paramètres liés à la stabilité de ces complexes seront discutés.

(Institut de Chimie, Laboratoire de cristallographie et de chimie structurale, associé au C.N.R.S., Université Louis-Pasteur, B.P. 296 R8, 67008 Strasbourg)

10. *Préparation et étude d'une série de composés dinucléaires du rhodium I: $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{PR}_3]_2$,*
par MM. P. Kalck, A. Maisonnat et R. Poilblanc

L'action d'un coordiant phosphoré $\text{L} = \text{PR}_3$ sur le μ -dichloro dicarbonyl diéthylène dirhodium dans le rapport molaire $\frac{\text{L}}{\text{Rh}} = 1$ à température ordinaire se traduit par la substitution très rapide des deux groupements éthyléniques pour former les complexes dinucléaires $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{PR}_3]_2$ [$\text{PR}_3 = \text{PMe}_3, \text{PEt}_3, \text{PMe}_2\phi, \text{P}(\text{NMe}_2)_3, \text{P}\phi_3, \text{P}(\text{OMe})_3$] stables et cristallisés. Ces complexes qui peuvent, en principe se présenter sous deux formes isomères



ont été étudiées plus spécialement par spectrographie infrarouge et de résonance magnétique nucléaire de proton. Dans ce cadre ont été également envisagés les dérivés μ -sulfido ou μ -phosphido homologues. L'étude de leurs transformations en solution est également abordée.

(Laboratoire d'étude et d'application des complexes métalliques de l'Université Paul-Sabatier, L.A. 160 du C.N.R.S., Toulouse)

11. *Coordination du manganèse II : complexes avec l'urée et les dérivés substitués de l'urée,*
par MM. J. P. Barbier et R. Hugel

Les composés nouveaux suivants ont été préparés :

$\text{MnU}_2\text{X}_2, \text{MnU}_4\text{X}_2$	avec	X = Cl, Br
MnU_2X_2		X = Br, I, ClO_4
MnU_2X_2		X = Br, I
$\text{Mn}(\text{DMU})_2\text{X}_2$		X = Cl, Br, I
$\text{Mn}(\text{DMU})_2\text{X}_2$		X = I, ClO_4
$\text{Mn}(\text{DEU})_2\text{X}_2$		X = Cl, Br
$\text{Mn}(\text{DEU})_2\text{X}_2$		X = Br, I, ClO_4

où U = urée, DMU = N,N'-diméthylurée et DEU = N,N'-diéthylurée.

La structure de la plupart de ces composés a pu être résolue à l'aide des spectres I.R. et électroniques ainsi que des propriétés magnétiques.

Dans la plupart des cas l'entourage du manganèse (II) est octaédrique, sauf dans certains composés avec la diéthylurée où il peut aussi être tétraédrique.

(Laboratoire de chimie minérale I, Faculté des Sciences, B.P. 347, 51062 Reims Cédex)

12. *Obtention des éléments 99 et 100 et détermination de quelques constantes de complexation,*
par Mme S. Hubert, MM. M. Hussonnois et R. Guillaumont

L'isotope 252 du fermium ($Z = 100$), de 23 h de période, est obtenu par irradiation de cibles d'uranium dans le faisceau interne d'ions $^{18}\text{O}^{5+}$ du cyclotron à énergie variable d'Orsay. Après séparation chimique par coprécipitation du fermium avec 100 microgrammes de fluorure de lanthane, on dispose d'environ 50 000 atomes. Pour obtenir ^{258}Es ($Z = 99$) de 20 jours de période, on irradie avec des neutrons 1/100 de microgramme de californium 252. La séparation Cf/Es est réalisée par chromatographie sur résine cationique; environ 10^9 atomes d'einsteinium sont recueillis dans deux gouttes d'éluat. La première constante d'hydrolyse des ions Fm^{3+} aq et Es^{3+} aq, ainsi que les constantes de formation de complexes citriques ont été déterminées, complétant ainsi les données pour la série Am, Cm, Bk, Cf, Es et Fm. La variation de ces constantes avec Z sera discutée.

(Laboratoire de radiochimie I.P.N., Université Paris XI, Bâtiment 100, 91406 Orsay)

13. *Absorption de l'oxygène dans le mélange sulfate-disulfate de potassium fondu en présence d'oxysulfate de vanadium,*
par MM. M. Comtat et J. Mahenc

La réaction de l'oxygène avec un composé du vanadium au degré d'oxydation + IV dissous dans un mélange fondu de sulfates et de disulfates alcalins est fréquemment signalée dans le schéma réactionnel d'oxydation du dioxyde de soufre sur catalyseurs industriels à base de pentoxyde de vanadium.

Dans le mélange sulfate-disulfate de potassium fondu, à la température de 425 °C, nous étudions la cinétique de cette réaction en suivant au cours du temps la concentration de V (IV) déterminée à partir d'une mesure voltampérométrique effectuée *in situ*.

Les résultats obtenus et l'estimation de la solubilité et du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le mélange fondu par la méthode de l'enclenchement potentiostatique de longue durée permettent de discuter de l'existence et de l'épaisseur d'un film superficiel pour la réaction gaz-liquide.

(Laboratoire de chimie physique et d'électrochimie, Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31 Toulouse)

14. *Cinétique d'oxydation du sodium, du potassium et de leurs amalgames par le dioxyde de soufre,*
par MM. H. F. Ayedi, P. Touzain et J. Besson

Les cinétiques d'oxydation du sodium (110 à 220 °C), du potassium (de 70 à 130 °C), de l'amalgame de sodium

(de -10° à 80° C) et celui du potassium (de 0 à 80° C) par le dioxyde de soufre ont été étudiées par manométrie. Dans le cas du sodium pur ou amalgamé la réaction suit une loi logarithmique, mais la vitesse d'oxydation de l'amalgame est supérieure à celle relative au métal. Le produit formé est pour l'amalgame de sodium le dithionite de sodium, tandis que pour le métal liquide le sulfure de sodium se forme principalement. Dans le cas du potassium pur ou amalgamé, la réaction obéit à une loi parabolique. Les vitesses sont, dans les deux cas, approximativement du même ordre, le produit formé étant le dithionite de potassium. L'influence de la pression sur ces cinétiques est également discutée.

(Institut National Polytechnique de Grenoble, Laboratoire de chimie minérale, E.N.S. d'Electrochimie et d'Electrometallurgie, Domaine Universitaire, 38401 Saint-Martin-d'Hères, France)

15. *Adsorption du soufre sur le platine et interaction de l'oxygène avec la couche d'adsorption,*
par MM. Y. Berthier, M. Perdureau et J. Oudar

L'adsorption du soufre sur les faces (111), (100) et (110) du platine a été étudiée par diffraction des électrons lents et spectroscopie Auger étalonée grâce à l'emploi de l'isotope radioactif S^{35} . On a pu déterminer *in situ* le contenu de la maille de coïncidence pour chacun des états d'adsorption.

Sur la face (111) on observe d'abord une adsorption des atomes de soufre sur les sites de coordinence maximale. Puis, à plus haute température et sous plus forte pression, il y a contraction de la distance S — S pour former un arrangement hexagonal compact, les atomes de soufre étant pour la plupart hors des sites. La stabilité thermique des différentes structures a été étudiée en fonction du recouvrement. On a pu mesurer les cinétiques de désorption du soufre sous faible pression d'oxygène. Durant la réaction d'adsorption sur les faces (100) et (110), on peut distinguer deux étapes : la première qui correspond à une adsorption en sites; la seconde qui constitue la formation d'un composé bidimensionnel ayant une maille carrée.

(Laboratoire de métallurgie et physicochimie des surfaces, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75230 Paris Cédex 05)

16. *Sur les différents processus d'oxydation des diborures de zirconium, d'hafnium et de titane,*
par MM. A. Lebugle et G. Montel

Nous avons étudié l'oxydation des diborures de zirconium, d'hafnium et de titane dans un intervalle de température compris entre 20 et 750° C, en atmosphère d'oxygène dilué dans de l'argon. Ces études ont été réalisées sur des échantillons pulvérulents, par thermogravimétrie, par diffraction des rayons X, par analyse chimique et par spectrographie infrarouge.

De l'ensemble des résultats obtenus, nous avons pu déduire que le comportement à l'oxydation est analogue pour les trois diborures étudiés. L'oxydation suit des processus différents selon la température, mais, les températures qui délimitent les domaines dans lesquels ces processus sont observés, dépendent du diborure considéré.

On peut distinguer quand la température augmente : la formation d'un mélange d'oxydes à l'état amorphe. Le film qui en résulte est continu et protecteur, la formation dans un premier temps d'une couche d'oxyde amorphe suivie d'une cristallisation de l'oxyde amorphe : cette dernière est responsable de la destruction progressive du film primaire protecteur, la formation d'une couche d'oxyde initialement cristallisée et protectrice. La température à partir de laquelle le second processus fait

place au troisième coïncide avec la température de cristallisation d'un mélange amorphe d'oxyde borique dans l'oxyde métallique de même composition que la couche produite par oxydation du diborure correspondant. Cependant, des différences ont été constatées lors des études cinétiques quand l'oxydation des borures est régie par le premier et le second processus. Les lois d'oxydation seront examinées et discutées.

(Institut National Polytechnique, Laboratoire de physicochimie des solides et des hautes températures, Equipe de recherche associée au C.N.R.S., 38, rue des Trente-Six-Ponts, 31078 Toulouse Cédex)

17. *Premiers stades de nitruration et d'oxydation des métaux cubiques centrés vanadium et tantale,*
par MM. G. Nouet, J. Vicens et A. Deschanvres

Ce travail décrit les conditions de formation et la morphologie des premières phases obtenues par nitruration et oxydation des métaux cubiques centrés vanadium et tantale.

La cinétique hétérogène sous courant d'argon humide et d'ammoniac a été effectuée sur des poudres de tantale et de vanadium. L'analyse des phases a été faite par radiocristallographie et l'avancement de la réaction a été suivi par mesure pondérale aux températures comprises entre 300 et 550° C pour les oxydes et entre 600 et $1\ 100^{\circ}$ C pour les nitrures.

Les réactions de nitruration et d'oxydation du tantale et du vanadium donnent le même type de cinétique caractérisée par l'absence de point d'inflexion rencontré habituellement dans les courbes sigmoïdes. On distingue deux stades dont le second peut être décrit par le modèle de diffusion de l'agent nitrurant ou oxydant à travers la couche formée. La morphologie des produits obtenus est étudiée par diffraction et microscopie électroniques.

(Groupe de cristallographie et chimie du solide, Laboratoire de chimie minérale industrielle, Université de Caen, 14032 Caen Cédex)

18. *Cinétique d'oxydation de l'alliage TA 6 V 4 par l'oxygène sec,*
par MM. C. Coddet, P. Sarrazin et J. Besson

La cinétique d'oxydation de l'alliage TA6V4 a été étudiée entre 700 et $1\ 000^{\circ}$ C.

Les résultats déjà obtenus mettent en évidence une différence de comportement de cet alliage et du titane (loi cinétique distincte présentant de nombreux stades correspondant à des accélérations successives, vitesse de corrosion plus faible).

L'étude des produits formés (observation micrographique de coupes transversales, examen de la répartition des éléments à la sonde électronique) a permis de localiser et de dénombrer plusieurs sous-couches d'alumine parallèles au front réactionnel.

Les études actuellement en cours tentent d'élucider le mécanisme d'apparition de ces sous-couches d'alumine.

(I.N.P., Ecole d'Electrochimie et d'Electrometallurgie, Laboratoire de chimie minérale, B.P. n° 44, Domaine Universitaire, 38401 Saint-Martin-d'Hères)

19. *Un nouveau type structural d'hétéropolyanions; structure cristalline de*
 $(NH_4)_5[(MoO_3)_5(PO_4)](HPO_4) \cdot 3H_2O$,
par MM. J. Fischer, L. Ricard et P. Toledano

$(NH_4)_5[(MoO_3)_5(PO_4)](HPO_4) \cdot 3H_2O$ est un produit de la dégradation alcaline du phospho-12-molybdate d'ammonium. Dans le but d'étudier la filiation de ce composé à rapport Mo/P de 5/2 avec d'autres composés à rapport Mo/P différent, la structure cristalline en a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristaux. $(NH_4)_5[(MoO_3)_5(PO_4)](HPO_4) \cdot 3H_2O$ cristallise dans le

système orthorhombique, groupe spatial $P2_12_12_1$ avec $a = 14,699(2)$, $b = 9,725(1)$ et $c = 18,201(2)$ Å. La structure a été résolue par les méthodes directes à partir de données tridimensionnelles, obtenues au moyen d'un diffractomètre automatique Picker et affinée à une valeur finale du facteur R de 0,029.

$(\text{NH}_4)_5[(\text{MoO}_3)_5(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est un phosphate acide formé d'ions complexes $[(\text{MoO}_3)_5(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)]^{5-}$. Cet anion est constitué de cinq octaèdres MoO_6 mettant en commun deux à deux 4 arêtes et un sommet pour former une couronne; sur chaque face de cette couronne est disposé un atome de phosphore lié à trois atomes d'oxygène appartenant également à des octaèdres MoO_6 . Les tétraèdres PO_4 sont complétés pour l'un par un atome d'oxygène doublement lié et pour l'autre par un groupe OH.

(Institut de Chimie, Laboratoire de cristallographie, associé au C.N.R.S. n° 8, Université Louis-Pasteur, B.P. 296 R8, 67008 Strasbourg Cédex)

20. Distribution cationique des manganites spinelles du type $\text{XY}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ où $X = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$ et $Y = \text{Cr}, \text{Fe}$.

Application à la stabilisation octaédrique des ions des métaux de transition de la première série, par MM. N. Baffier et M. Huber

L'étude précise de la distribution cationique dans les manganites spinelles du type $\text{XY}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, où $X = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$ et $Y = \text{Cr}, \text{Fe}$ a permis de vérifier qualitativement les données théoriques relatives à la stabilisation des ions de métaux de transition dans un environnement octaédrique et de montrer que le comportement de ces ions était du même ordre de grandeur, que l'ion se trouve dans un spinelle simple, ou que l'ion se trouve dans un spinelle mixte à trois cations.

La distribution des composés a été déterminée par l'utilisation conjuguée de la diffraction des rayons X en dispersion anormale et de la diffraction des neutrons. L'existence d'une certaine concentration critique d'ions Mn^{3+} dans les sites B nécessaire à l'apparition de la distorsion tétragonale macroscopique a été confirmée. L'étude comparative des différents diagrammes distribution-composition a permis de retrouver les comportements théoriques : par ordre de stabilisation octaédrique décroissante, les ions à l'état d^3 (Cr^{3+}), d^8 (Ni^{2+}), d^9 (Mn^{3+}) puis (Cu^{2+}), d^6 (Co^{3+}), d^5 , d^7 (Fe^{3+} , Co^{2+}).

La tendance octaédrique des ions Mn^{3+} l'emporte nettement sur celle des ions Cu^{2+} , celle des ions Co^{3+} paraît moins faible que celle des ions Fe^{3+} et Co^{2+} .

(Laboratoire de chimie appliquée de l'état solide, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)

21. Utilisation du spectre d'excitation de l'ion Mn^{2+} à l'étude structurale des germanates Mg_2GeO_4 et Zn_2GeO_4 .

par M. J. Sériot et Mme F. Gaume-Mahn

La connaissance des propriétés optiques, c'est-à-dire des spectres d'émission et d'excitation, d'un composé luminescent dopé par l'ion Mn^{2+} apporte des renseignements utiles sur la structure de ce composé. En effet, si le spectre d'émission d'une substance fluorescente dopée par Mn^{2+} est généralement une bande large, le spectre d'excitation fait apparaître des bandes et raies fines caractéristiques des niveaux de l'ion activateur dans un site de symétrie déterminée.

En présence de plusieurs sites, l'émission ne peut fournir de renseignements précis sur la structure, car elle est alors la somme de plusieurs émissions généralement voisines. Lorsque la symétrie de ces sites est peu différente la difficulté réside dans l'obtention des spectres d'excitation propres à chacune des émissions, c'est-à-dire propres à chaque site.

L'étude de l'excitation d'une partie seulement de

l'émission est l'un des moyens utilisés pour atteindre ce but, mais il est alors nécessaire que le rendement de la substance fluorescente soit important. Le principe de cette méthode est simple : on isole une petite partie du spectre d'émission à l'aide d'un monochromateur et on détermine quelles sont les radiations qui excitent cette partie de l'émission. Une autre méthode pour obtenir les spectres d'excitation de chaque site séparément est d'observer pendant un temps très court l'émission, un temps variable après la fin de l'excitation.

La première de ces méthodes est couramment utilisée dans notre Laboratoire; nous donnerons comme exemples les spectres obtenus avec les germanates : Mg_2GeO_4 et Zn_2GeO_4 dopés au manganèse divalent. Dans chacun de ces composés l'étude optique confirme la présence de l'ion Mn^{2+} dans deux sites de symétrie peu différente.

(Équipe de recherche n° 10 du C.N.R.S., Université Claude-Bernard, Lyon I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne)

22. Sur une nouvelle famille de composés apparaissant dans le pseudobinaire $\text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{MO}$ avec $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ et Cd , par MM. B. Monnaye, C. Garrault et G. Perez

L'étude des ternaires $\text{GeO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{M}^{\text{II}}\text{O}$ a déjà fait l'objet de nombreux travaux qui se sont limités à des zones de concentrations pour des rapports $\text{Li}_2\text{O}/\text{GeO}_2 \leq 1$ mettant en particulier en évidence les phases $\text{Li}_2\text{M}^{\text{II}}\text{GeO}_4$ et $\text{Li}_2\text{M}^{\text{II}}\text{Ge}_3\text{O}_8$ pour certains métaux bivalents. Dans ce travail, nous nous sommes préoccupés des mélanges situés sur la droite $\text{Li}_4\text{GeO}_4 - \text{M}^{\text{II}}\text{O}$. Après fusion et recuit vers 1 100 °C des mélanges de compositions variables, une nouvelle phase a pu être isolée. L'étude sur monocristal indique une symétrie orthorhombique avec le groupe d'espace Pnma , D_{2h}^{10} ou $\text{Pn}2_1\text{a}$, C_{2v}^2 .

Les diagrammes de poudre des phases isolées en prenant $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}$ et Cd montrent des analogies avec le composé Li_4GeO_4 laissant supposer des relations structurales. La détermination de la structure cristalline du composé renfermant l'élément Mg actuellement en cours permettra de mieux étayer nos conclusions.

(Laboratoire de chimie minérale et structurale, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Rouen, 6, boulevard de Broglie, 76130 Mont-Saint-Aignan)

23. Étude structurale dans la série des thiocomposés. Thiogermanates à chaînes infinies, par Mme J. Olivier-Fourcade, MM. M. Ribes, E. Philippot et M. Maurin

Les phases de composition Na_2GeS_3 et PbGeS_3 ont été isolées dans l'étude des systèmes $\text{Na}_2\text{S} - \text{GeS}_2$, $\text{PbS} - \text{GeS}_2$. Elles cristallisent dans le système monoclinique, groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{C}$ avec 4 motifs formulaires par maille.

Na_2GeS_3 : $a = 6,952(7)$; $b = 15,230(9)$;

$c = 5,720(5)$; $\beta = 115,24^\circ(4)$.

PbGeS_3 : $a = 7,224(3)$; $b = 10,441(2)$;

$c = 6,825(2)$; $\beta = 105,68^\circ(1)$.

L'étude structurale par diffraction X sur monocristal montre dans les 2 cas, que l'arrangement fondamental de la structure est constitué par des chaînes infinies $(\text{GeS}_3)_n$, formées de tétraèdres GeS_4 mettant en commun deux de leurs sommets avec deux autres tétraèdres voisins. Les longueurs de liaison $\text{Ge} - \text{S}$, $\text{Ge} - \text{S} - \text{Ge}$ et les angles des ponts $\text{Ge} - \text{S} - \text{Ge}$ sont discutés. Une comparaison est développée avec les composés de l'étain Na_2SnS_3 et PbSnS_3 .

(Laboratoire de chimie minérale C, E.R.A. 314 Chimie des matériaux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

24. Exemples d'isomères avec des peroxycomposés (coordination 7),

par MM. J. Y. Calves et J. E. Guerschais

Étant donné l'intérêt que présentait la préparation et la connaissance de la structure de peroxy-ions et de peroxomolécules minérales pour les organiciens et les minéralistes, on a cherché à en synthétiser. Les composés isolés sont pour la plupart solubles dans les solvants organiques et permettront des essais de réaction en milieu homogène.

Pour expliquer les mécanismes des réactions, il est important de connaître la position respective des coordinats liés à l'atome central. Cette communication aura pour but de discuter les renseignements obtenus par résonance magnétique du fluor ^{19}F et du proton ^1H , sur la géométrie des complexes.

Il semble nécessaire d'admettre, dans certains cas, par cette méthode une orientation préférentielle de l'ion O_2^{2-} suivant l'ion métallique de transition. Quelques coordinats choisissent une position *cis* par rapport au groupement « peroxy » et une position *trans* par rapport aux liaisons à caractère π de la sphère de coordination. Ce dernier phénomène a été observé auparavant au laboratoire avec des composés non peroxydés.

Parmi les nombreux cas étudiés, citons les nouveaux ions $[\text{Nb}(\text{O} - \text{O})\text{F}_3(\text{AB})]^-$, $[\text{WO}(\text{O} - \text{O})\text{F}_2(\text{AA})]^-$ et $[\text{WO}(\text{O} - \text{O})\text{F}_2(\text{AB})]^-$. On a mis en évidence deux isomères géométriques pour les deux premiers ions et quatre pour le dernier.

(Université de Bretagne Occidentale, Laboratoire de chimie minérale, Faculté des Sciences, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cédex)

25. Étude des composés de coordination

$\text{NbCl}_5(\text{HCN})$ et $\text{NbOCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$,

par MM. C. Chavant, G. Constant, J.-C. Daran, Y. Jeannin, R. Morancho

Depuis plusieurs années, nous nous sommes intéressés à l'action des nitriles, bases de Lewis (HCN , CH_3CN , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$) sur les halogénures covalents des métaux de transition de la première série (FeCl_3 , TiCl_4 , VCl_4), acides de Lewis.

Afin d'élargir cette étude, nous avons porté notre attention sur l'oxychlorure de vanadium qui a aussi un caractère d'acide de Lewis. Mais les composés obtenus sont difficiles à manipuler. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers l'oxychlorure de niobium.

Dans un but comparatif, nous avons alors entrepris l'étude des composés d'addition du pentachlorure de niobium avec HCN et de l'oxytrichlorure de niobium avec CH_3CN . Les composés d'addition sont étudiés par infrarouge et par rayons X.

Dans le composé $\text{NbCl}_5(\text{NCH})$, l'acide cyanhydrique se fixe sur le métal par l'atome d'azote, comme dans les cas précédents et la distance NbN est égale à 2,31 Å. Dans le composé d'addition $\text{NbOCl}_3(\text{NCCH}_3)_2$, l'atome de niobium est coordonné aux deux molécules d'acétonitrile. Les deux molécules CH_3CN ne jouent pas le même rôle puisque les longueurs NbN sont respectivement égales à 2,52 et 2,12 Å. Ceci est en accord avec le spectre infrarouge.

(U.E.R. de Chimie inorganique et L.A. n° 160, Université Paul-Sabatier, Toulouse)

26. Synthèse des halogénures de monométhylniobium (V) et tantale (V) et de leurs complexes,

par Mlle C. Scampucci et M. J. G. Riess

Deux méthodes de synthèse des dérivés monométhylés MeNbCl_4 , MeNbBr_4 et MeTaCl_4 ont été mises au point,

utilisant comme agent alkylant, l'une le diméthylmercure, l'autre le tétraméthylétain. Avec les pentachlorures de niobium et de tantale les réactions sont rapides dès -30°C et donnent les dérivés monoalkylés de façon sélective et quantitative, avec comme sous-produits HgCl_2 ou ClSnMe_3 . Aucune autre substitution n'a été observée même en présence d'un excès des agents alkylants. La réaction du diméthylmercure avec NbBr_5 est beaucoup plus lente et nécessite un double excès de réactif car il se forme du bromure de méthylmercure.

MeNbCl_4 , MeTaCl_4 et même MeNbBr_4 sont stables à la température ambiante une fois purifiés, mais ils sont extrêmement réactifs, ce qui confirme l'idée que ce type de liaison Carbone-Métal n'est pas intrinsèquement instable (au sens thermodynamique) comme on l'a longtemps cru, mais plutôt très labile (au sens cinétique). Leur stabilité peut encore être améliorée par complexation. La formation de complexes a été mise en évidence par R.M.N. entre MeNbCl_4 et une variété de coordinats monodentes et bidentes. Un certain nombre d'entre eux ont été isolés et caractérisés. Il apparaît que MeNbCl_4 est un moins bon accepteur que NbCl_5 .

(Laboratoire de chimie minérale, Institut de Mathématiques et Sciences Physiques, Parc Valrose, 06034 Nice)

27. Existence d'une polymérisation de degré élevé dans les solutions aqueuses des sels alcalins du niobium V, par MM. A. Goiffon et B. Spinner

Les caractères évolutifs des solutions aqueuses de niobates alcalins hexacondensés de type $\text{M}_{8-x}\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}$, $n\text{H}_2\text{O}$ où $\text{M} = \text{K}; \text{Na}; \text{NH}_4$ et $x = 0; 1/2; 1; 2; 3$ sont différents suivant les valeurs de x et la force ionique de la solution, alors que la plupart des auteurs et nous-mêmes avons montré la large prédominance des isopolyanions de condensation 6 dans toutes ces solutions.

La diminution de la solubilité des solutions laissées au repos pendant plusieurs semaines s'accompagne d'une variation de pH; leurs spectres U.V. sont différents de ceux de solutions fraîchement préparées mais similaires à ceux de solutions centrifugées à 36 000 tr/mn pendant 10 h. Une attente d'environ 70 h après centrifugation permet de retrouver des spectres identiques à ceux des solutions de départ.

C'est par chromatographie sur gels que nous avons séparé les isopolyanions hexaniobiques de polymères de degré plus élevé, mais existant en faible proportion; leur masse sera déterminée par viscosité et ultracentrifugation analytique.

(Laboratoire de chimie minérale, Faculté des Sciences d'Alger, République Algérienne, 2, rue Didouche-Mourad, Téléphone 64.01.24)

28. Mise en évidence d'un alcoxyde mixte $\text{NbTa}(\text{OCH}_3)_{10}$ en équilibre dynamique avec les alcoxydes symétriques $\text{Nb}_2(\text{OCH}_3)_{10}$ et $\text{Ta}_2(\text{OCH}_3)_{10}$.

Discussion du mécanisme d'échange, par Mmes L. G. Hubert-Pfalzgraf, M. Postel et M. J. G. Riess

L'étude par R.M.N. à basse température de la constitution moléculaire de mélanges de pentaméthoxyniobium et de pentaméthoxytantale dans divers solvants a révélé l'existence d'un alcoxyde mixte, de formule $\text{NbTa}(\text{OCH}_3)_{10}$, en équilibre dynamique avec les alcoxydes symétriques. Les proportions d'alcoxyde mixte et d'alcoxydes symétriques obéissent à une distribution statistique.

L'existence de phénomènes d'échange rapides des groupes alcoxy entre les différents sites non équivalents des pentaalcoxydes symétriques, de structure dimère D, en solution non complexante avait été établie par différents

auteurs. Ces échanges avaient été considérés comme étant intramoléculaires.

Nous montrons maintenant, sur la base d'une étude des températures de coalescence en fonction de la dilution, que les vitesses d'échange sont fonction de la dilution pour l'alcoxyde mixte, alors qu'elles restent invariantes pour les alcoxydes symétriques. Ceci remet en question la nature du processus d'échange dans les alcoxydes symétriques.

(Laboratoire de chimie minérale, Institut de Mathématiques et de Sciences Physiques, Parc Valrose, 06034 Nice)

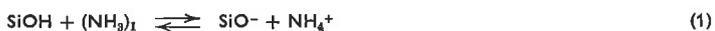
29. *Applications de la résonance magnétique nucléaire moyenne résolution aux équilibres chimiques en phase hétérogène. Étude de l'ammoniac adsorbé sur un gel de silice.*

par MM. J. L. Bonardet et J. P. Fraissard

La R.M.N. moyenne résolution est maintenant utilisable en phase hétérogène comme elle l'est en phase homogène. En effet, il est devenu possible, entre autre à partir de méthodes mises au point au laboratoire, de déterminer le déplacement chimique *réel* des protons de molécules adsorbées sur un solide. L'adsorption de l'ammoniac sur un gel de silice nous semble un exemple intéressant d'étude, par cette technique, des équilibres chimiques en phase hétérogène.

L'évolution des spectres R.M.N. moyenne résolution de NH_3 adsorbé sur ce solide, en fonction d'une part du taux de déshydratation de celui-ci, d'autre part de l'intensité du champ magnétique appliqué, montre que l'on doit distinguer les deux réactions suivantes :

Transfert d'un proton entre le solide et la phase adsorbée :



Transfert de ce proton dans la phase adsorbée :



Les molécules $(\text{NH}_3)_I$ et $(\text{NH}_3)_{II}$ sont adsorbées respectivement sur un groupe OH et sur un autre site. L'évolution du déplacement chimique et de la largeur des signaux enregistrés en fonction du champ magnétique appliqué montrent que la fréquence d'échange protonique de l'équilibre (1) est de l'ordre de 10^3 seconde; l'énergie d'activation est voisine de 15 Kcal.mole⁻¹.

En outre, à partir d'expériences de R.M.N. par pulses, en présence d'un gradient de champ magnétique, nous avons montré que la fréquence d'échange protonique dans l'équilibre (2) est de 10^9 seconde et l'énergie d'activation correspondante voisine de 5 Kcal.mole⁻¹.

Cette méthode est applicable à l'étude des mécanismes chimiques en catalyse hétérogène.

(Laboratoire de chimie générale, Chimie des surfaces, Université Paris VI, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05)

30. *Propriétés des zéolithes du type faujasite. Influence similaire de la teneur en aluminium sur leurs capacités acide et adsorbante.*

par Mme R. Beaumont, M. B. H. Ha et Mlle D. Barthomeuf

Dans les zéolithes X et Y, les cations sont les sites d'adsorption et la diminution de leur nombre entraîne une augmentation proportionnelle des sites acides. Il apparaît quantitativement une différence de réactivité importante entre ces deux solides de même structure cristalline mais de composition en aluminium différente. Ce dernier paramètre semble agir sur de nombreuses propriétés superficielles des zéolithes. De ce fait, il a été

procédé à une extraction progressive des atomes d'aluminium du réseau en vue de déterminer l'influence de la teneur en aluminium sur l'acidité déterminée par la méthode des indicateurs colorés et les fonctions thermodynamiques d'adsorption des faujasites.

Des résultats des mesures d'acidité s'est dégage un paramètre α_0 caractéristique des faujasites. Il évalue la quantité d'acidité libérée lors de l'échange d'un cation par un proton et est nommé efficacité d'un site acide. Cette valeur ne dépend que de la teneur en aluminium. La diminution du nombre d'atomes d'aluminium est suivie d'une augmentation proportionnelle de ce coefficient d'efficacité α_0 .

Il apparaît parallèlement que des fonctions caractéristiques du pouvoir adsorbant des zéolithes varient linéairement avec la teneur en aluminium. Ainsi l'énergie caractéristique E d'adsorption de l'eau en phase gazeuse décroît proportionnellement avec le nombre d'aluminium par maille. De même la capacité d'adsorption du benzène et du cyclohexane à saturation dépend de la composition aluminique des zéolithes. Elle prend notamment pour les solides X et Y des valeurs identiques à celles caractérisant l'efficacité acide de ces faujasites particulières.

La densité électrique du réseau, liée au nombre de tétraèdres AlO_4^- exerce donc le même effet inhibiteur sur la capacité adsorbante et l'efficacité acide de chaque site actif.

(Institut de Recherches sur la Catalyse, 39, boulevard du 11-Novembre-1918, 69100 Villeurbanne et Université Claude-Bernard, Lyon 1)

31. *Étude calorimétrique de l'adsorption physique: mise en évidence de la migration lente d'une phase adsorbée à 77 K,*

par MM. C. Pérès, S. Partyka, M^{me} F. Rouquérol et M. J. Rouquérol

Par calorimétrie d'adsorption isotherme à basse température, les auteurs étudient l'adsorption d'azote, d'oxygène ou d'argon sur divers adsorbants poreux ou non. Dans certains cas, la courbe de chaleurs d'adsorption enregistrée présente un tracé « anormal » pour un taux de recouvrement inférieur à 0,2. Une étude plus attentive montre que cette anomalie, qui s'observe pour des solides aussi bien microporeux que non poreux, doit être attribuée, dans les deux cas, à une migration de la phase adsorbée, soit vers le fond des micropores, soit vers les points de contact entre particules faiblement associées. Il apparaît que la calorimétrie d'adsorption, utilisée jusque-là principalement pour des études thermodynamiques, est également adaptée aux études cinétiques; son apport est ici d'autant plus précieux qu'elle permet de déceler un phénomène (migration d'une phase *déjà* adsorbée) que ni la volumétrie ni la gravimétrie d'adsorption ne permettent de détecter.

(Centre de Microcalorimétrie, 26, rue du 141^e-R.I.A., Marseille 3^e)

32. *De la chaleur isostérique d'adsorption du dioxyde de soufre sur divers adsorbants carbonés ou non.*

par Mme D. Debrun, Mlle M. François, MM. Y. Grillet et H. Guérin

Nous avons étudié l'adsorption de SO_2 à 0,20 et 30 °C entre 10^{-1} et 760 Torr sur plusieurs adsorbants : charbons actifs minéraux (charbons de bois, semi-cokes de lignite), cokes, zéolithes synthétiques, gels de silice, silices et alumine.

Dans le domaine de pression : $1 < p_{\text{SO}_2} < 760$ Torr, nous avons employé une méthode classique d'adsorption en statique (méthode manométrique) et pour :

$0 < p_{\text{SO}_2} < 2 \cdot 10^{-4}$ Torr, domaine de la pollution atmosphérique, une méthode d'adsorption en dynamique mise au point au laboratoire. Dans ce dernier cas, les très faibles teneurs en SO_2 dans l'air sec sont obtenues en appliquant la technique récente « des tubes de perméation »; les variations de concentration sont évaluées en continu par un analyseur de SO_2 de type coulométrique.

Nous avons classé les différents adsorbants en fonction de leur efficacité (capacité d'adsorption) et déterminé, par une étude parallèle de l'adsorption d'azote à -196 °C et de dioxyde de carbone à 0 et 20 °C sur ces mêmes échantillons, les diamètres des pores dans lesquels s'effectue essentiellement l'adsorption de SO_2 à 0 °C.

La détermination de la chaleur isostérique d'adsorption de $\text{SO}_2(q_{st})$ sur ces adsorbants, calculée à partir des faisceaux d'isostères (application de la formule différentielle de Clausius-Clapeyron) ou à partir de deux isothermes (formule intégrée), nous a permis de suivre son évolution en fonction de différents facteurs : nature, texture et granulométrie de l'adsorbant, influence des groupements hydroxyle de surface...

Nous avons ainsi par l'examen des variations de q_{st} en fonction des quantités de gaz adsorbé, suivi les différents modes d'adsorption des molécules de dioxyde de soufre intervenant successivement quand on passe du domaine des très faibles taux de recouvrement de la surface du solide à celui correspondant à la formation d'une monocouche complète.

(Laboratoire de chimie des gaz et des combustibles, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay)

33. Théorie de l'adsorption du mélange benzène-cyclohexane sur le gel de silice, par MM. Z. Kessaissia et L. Robert

On a étudié expérimentalement les isothermes d'adsorption du benzène à partir de son mélange avec le cyclohexane vis-à-vis d'un gel de silice. On compare ces isothermes à celles que l'on peut déduire de la théorie thermodynamique de l'adsorption des mélanges binaires liquides, en faisant intervenir les aires d'encombrement superficiel des molécules de benzène et de cyclohexane en phase adsorbée, l'écart à l'idéalité du mélange liquide et les tensions interfaciales solide-liquide. On obtient un bon accord avec les résultats expérimentaux en admettant que l'aire d'encombrement superficiel du benzène est nettement inférieur à celle du cyclohexane.

(Faculté des Sciences d'Alger, Département chimie, 2, rue Didouche-Mourad, Alger)

34. Phases non stœchiométriques ternaires $\text{Zr}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ et $\text{Zr}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, par MM. A. Gleizes et Y. Jeannin

L'étude des composés ternaires $\text{Zr}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_2$ et $\text{Zr}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ fait suite à celle des phases non stœchiométriques de type C_6 , ZrS_2 , ZrSe_2 et ZrTe_2 , qui avait été présentée aux journées S.C.F. 1972 de Lille. Ces composés ternaires constituent une solution solide continue entre ZrSe_2 et ZrTe_2 d'une part et ZrS_2 et ZrSe_2 d'autre part. L'étendue de leur domaine d'existence a été déterminée et la nature des défauts de réseau précisée. Ces derniers dérivent de ceux observés dans les phases binaires extrêmes. Étant donné que les défauts ne sont pas tous identiques d'un système ZrX_2 à l'autre, on assiste à une évolution progressive au fur et à mesure que le rapport chalcogène 1/chalcogène 2 varie. Ces aspects seront décrits et discutés.

(U.E.R. de Chimie inorganique et Laboratoire associé n° 160, Université Paul-Sabatier, Toulouse)

35. Hydruronitrures à caractère ionique : Li_4NH , M_2NH ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), par M. J. F. Brice

Les nitrures et les métaux nitrurés suivants : Li_3N , Ca_3N_2 , $\text{Sr}_3\text{N}_{2-x}\text{H}_y$, $\text{Ba}_3\text{N}_{2-x}$ réagissent, soit avec l'hydrogène sec et désoxygéné, soit avec l'hydrure correspondant pour former des composés à caractère ionique qui associent simultanément les deux anions H^- et N^{3-} en une combinaison ternaire : Li_4NH , M_2NH ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Par analogie avec la série des nitrohalogénures M_2NX , nous pouvons définir ceux-ci comme des hydruronitrures résultant du remplacement de l'halogène par l'hydrogène.

Le caractère essentiellement ionique de ces quatre composés se confirme par la transformation totale de l'azote en ammoniac à l'hydrolyse.

Li_4NH présente une symétrie quadratique dérivant d'une déformation de la symétrie cubique antifuorine :

$a = 9,87$ Å, $c = 9,70$ Å. Ca_2NH et Sr_2NH cristallisent dans la symétrie cubique type NaCl, avec répartition ordonnée de l'hydrogène et de l'azote dans les sites anioniques, de paramètres respectifs $a = 10,13$ Å et $a = 10,90$ Å. Ba_2NH , cubique du même type, mais de paramètre $5,86$ Å, correspond à une répartition statistique des anions sur ces mêmes sites.

L'introduction d'une faible quantité d'oxygène dans le sous-réseau anionique de Li_4NH permet de retrouver la symétrie cubique antifuorine. Dans le cas de Ca_2NH et Sr_2NH ce même remplacement anionique entraîne le passage ordre-désordre des anions. En général ces phases quaternaires qui existent aussi avec Ba_2NH présentent alors une composition s'écartant notablement de celle de l'hydruronitrure.

L'impossibilité de préparer l'hydruronitrure Mg_2NH montre que l'existence de tout hydruronitrure ionique implique nécessairement une stabilité préalable du nitrure et de l'hydrure de l'élément considéré.

(Laboratoire de chimie du solide, associé au C.N.R.S. n° 158, Service de chimie minérale A, Université de Nancy I, Case officielle n° 140, 54037 Nancy Cédex)

36. Sur deux nouvelles phases oxygénées du cuivre trivalent,

par MM. J. B. Goodenough, G. Demazeau, M. Pouchard et P. Hagemuller

Les phases $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{O}_4$ et SrLaCuO_4 ont été préparées sous haute pression d'oxygène. De symétrie quadratique, elles comportent une structure de type K_2NiF_4 . Les valeurs élevées des rapports c/a , ainsi que les propriétés magnétiques observées, caractérisent une configuration électronique en d^8 à spin faible du cuivre +III. La comparaison des paramètres cristallins et des distances interatomiques des deux phases a permis de formuler l'hypothèse que cette configuration est associée à un environnement carré du cuivre dans $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{O}_4$ et à deux liaisons colinéaires dans SrLaCuO_4 . Les arguments utilisés sont discutés du point de vue de la liaison chimique.

(Service de chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33405 Talence)

37. Phases de type alumine β et β'' dans le système $\text{Na}_2\text{O} - \text{Ga}_2\text{O}_3$,

par M. J.P. Boilot, Mlle J. Théry et M. R. Collongues

L'étude du système $\text{Na}_2\text{O} - \text{Ga}_2\text{O}_3$ pour des teneurs en Ga_2O_3 supérieures à 75 moles % précise le domaine d'existence de la phase de type alumine β et met en évidence

une phase de type alumine β'' au voisinage de la composition $5,33 \text{ Ga}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$.

Le diagramme de phases présente deux paliers eutectiques de part et d'autre des domaines de β et β'' . L'étude aux rayons X de monocristaux des phases β et β'' vérifie les symétries hexagonale et rhomboédrique de type alumine β et β'' . En outre, elle montre que les deux phases peuvent parfois coexister en épitaxie.

(Laboratoire de chimie appliquée de l'état solide C.E.C.M., 15, rue Georges-Urbain, 94 Vitry)

38. Systématique structurale des sels doubles

$M_2^I M^{II}(AB_4)_2 \cdot xH_2O$,

par MM. S. Peytavin, C. Avinens, L. Cot et M. Maurin

L'étude systématique des sels doubles de formule générale $M_2^I M^{II}(AB_4)_2 \cdot xH_2O$ où M^I est un métal alcalin, M^{II} le magnésium ou un élément de transition $3d$ et AB_4 un anion tétraédrique divalent (SO_4 , SeO_4 , CrO_4 , MoO_4 ou WO_4), nous a permis de mettre en évidence plusieurs types structuraux :

les hexahydrates ($x = 6$). Ils sont de structure schœnite; l'octaèdre $M^{II}(H_2O)_6$ et les tétraèdres AB_4 ne sont reliés que par liaison hydrogène $O - H \dots O$; *les tétrahydrates* ($x = 4$). Malgré un même degré d'hydratation, l'étude cristallographique fait apparaître 3 familles dont les structures caractéristiques sont celles des sels : $Na_2Zn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ et $Cs_2Mg(MoO_4)_2 \cdot 4H_2O$. L'environnement octaédrique de M^{II} est assuré par 4 molécules d'eau et 2 atomes d'oxygène de 2 tétraèdres différents; les 3 autres atomes d'oxygène de chaque tétraèdre participent à la coordination de l'alcalin ou à des liaisons hydrogènes $O - H \dots O$. Le remplissage de la maille ne s'effectue pas de la même façon quand il s'agit de $M = Na$ ou d'un plus gros alcalin $M = K$ ou Cs ;

les dihydrates ($x = 2$). On distingue 4 types structuraux en fonction de la dimension de l'anion et de celle du métal alcalin. L'environnement autour de M^{II} est assuré par 4 atomes d'oxygène de tétraèdres AB_4 différents et 2 molécules d'eau. Les tétraèdres AB_4 participent par 2 de leurs atomes d'oxygène à l'environnement de 2 octaèdres différents autour de M^{II} . Il se développe ainsi des chaînes parallèles à l'axe c . Ces chaînes sont reliées entre elles par liaisons hydrogène $O - H \dots O$.

(Laboratoire de chimie minérale C, E.R.A. 314 Chimie des matériaux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

39. Étude cristallochimie des sulfates doubles

$A^I B^{III}(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ (avec $n = 4, 2$ ou 0) issus de la déshydratation thermique des aluns des éléments du groupe IIIb,

par M. J. M. Manoli

L'étude de la dégradation thermique des aluns paraît révéler une corrélation entre la variété structurale des sels initiaux (α , β ou γ selon la classification de Lipson) et l'existence des sulfates doubles hydratés intermédiaires. La connaissance des structures de divers composés $A^I B^{III}(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ nous permet de proposer une classification basée seulement sur les rayons ioniques des cations alcalins (A^I), pour les sels doubles $A^I B^{III}(XO_4)_2 \cdot nH_2O$ (avec $X = S$ ou Se) issus des aluns α ou β des éléments du groupe IIIb (c'est-à-dire avec $B^{III} = Al, Ga, In, Tl$).

Si $A^I =$ cation alcalin de rayon ionique moyen (K, Rb, NH_4), on obtient des tétrahydrates monocliniques ($P2_1/c$) et quelquefois aussi des dihydrates tricliniques.

Si $A^I =$ cation alcalin de grand rayon ionique (Cs), on obtient toujours des dihydrates monocliniques ($C2/c$).

A l'inverse des aluns, ou encore des sulfates doubles hydratés $A^I B^{III}(SO_4)_2 \cdot nH_2O$, les composés anhydres $A^I B^{III}(SO_4)_2$ issus de leur déshydratation complète, ne se différencient plus uniquement par la taille du cation monovalent (A^I), mais aussi par celle du cation trivalent (B^{III}). Un essai de comparaison est tenté entre les structures des composés de formule chimique $A^I B^{III}(XO_4)_2$ avec $X = S, Se, Cr, Mo$ et W .

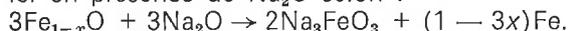
(Laboratoire de cinétique chimique, Université de Paris VI, 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75230 Paris Cédex 05)

40. Contribution à l'étude des produits de réaction du sodium gazeux sur les oxydes Fe_2O_3 et $NaFeO_2$,

par MM. A. Tschudy, H. Kessler et A. Hatterer

L'action du sodium gazeux sous 10^{-2} Torr sur $Fe_2O_3\alpha$ et sur $NaFeO_2\alpha$ ou β est suivie par thermogravimétrie par transfert en tube scellé. A $400^\circ C$ on obtient une poudre noire hygroscopique et très oxydable, mélange de fer métallique et d'un produit que divers auteurs formulent $(Na_2O)_2FeO$. A $420^\circ C$ il se forme à côté de fer, un composé $Na_{34}Fe_8^{III}O_{29}$ mis par ailleurs en évidence dans le système $Na_2O - NaFeO_2$. A température encore plus élevée, ou sous pression de sodium plus faible, on obtient, à côté du fer métallique Na_3FeO_3 puis $NaFeO_2\alpha$ ou β .

Par réaction à l'état solide entre Na_2O et Fe_2O_3 , il apparaît, outre Na_2O et $NaFeO_2$, quatre domaines biphasés et trois composés très hydrolysables, de couleur brun rose Na_5FeO_4 , $Na_{34}Fe_8O_{29}$ ($4,25 Na_2O, Fe_2O_3$) et Na_3FeO_3 . Ce dernier est également obtenu par action de Na_2O_2 sur $Fe_2O_3\alpha$ sous vide ou sous courant d'argon. Il se forme également lors de la dismutation du protoxyde de fer en présence de Na_2O selon :



La susceptibilité magnétique de Na_5FeO_4 et $Na_{34}Fe_8O_{29}$ varie selon une loi de Curie-Weiss dans l'intervalle $300-620$ K. Les valeurs du moment effectif observé correspondent au fer trivalent dans l'état spin seul, haut spin. La susceptibilité de Na_3FeO_3 est approximativement constante ($\chi_m = 2280 \cdot 10^{-6}$ uém cgs) entre 300 et 530 K.

Les résultats de résonance paramagnétique électronique sont en accord avec ceux habituellement obtenus pour des composés du fer trivalent sans dilution dans une matrice.

(Laboratoire de chimie minérale appliquée, E.R.A. 117 C.N.R.S. « Alcalins et dérivés », École supérieure de chimie, 3, rue A.-Werner, 68093 Mulhouse Cédex)

41. Préparation et étude des solutions solides entre l'aluminate de fer (II) et le chromite de fer (II),

par MM. F. Chassagneux et A. Rousset

Dans le cadre de l'étude du système $Fe - Cr - Al - O$, nous avons procédé à la préparation et à l'examen des solutions solides entre l'aluminate de fer (II) : $FeAl_2O_4$ et le chromite de fer (II) : $FeCr_2O_4$. La méthode de préparation consiste à traiter en atmosphère d'hydrogène et de vapeur d'eau à des températures voisines de $700^\circ C$ des oxydes mixtes ternaires suffisamment réactifs.

Contrairement aux résultats signalés jusque-là, nous n'avons trouvé aucune lacune de miscibilité entre 700 et $1000^\circ C$. Par ailleurs, les résultats cristallographiques montrent que, quelle que soit la composition de ces solutions solides, la structure reste celle d'un spinelle normal.

L'évolution de la morphologie en fonction des conditions de préparation permet en outre d'obtenir des produits

dont la réactivité vis-à-vis de l'oxygène peut être contrôlée. Il en résulte la possibilité d'aboutir après oxydation à de nouvelles phases du type $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ où les ions Fe^{3+} sont substitués à la fois par des ions Al^{3+} et Cr^{3+} .

(Laboratoire de chimie minérale III, U.E.R. de Chimie Biochimie, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne)

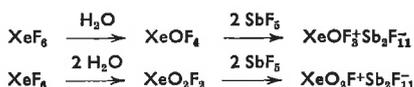
42. Classification structurale des hydroxynitrates de nickel et de zinc, par Mme M. Louër, MM. D. Louër et D. Grandjean

L'étude théorique structurale des hydroxynitrates $x\text{M}(\text{OH})_2$, $y\text{M}(\text{NO}_3)_2$, $z\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$), fondée sur la seule hypothèse que leur structure dérive de celle de l'hydroxyde correspondant $\text{M}(\text{OH})_2$, conduit à deux types structuraux principaux. Chacun d'eux est caractérisé par la superposition de feuillets de formule MX_{2+m} (avec $m = z/x + y$ et $\text{X} = \text{OH}^-$, H_2O ou NO_3^-). Le premier type structural impose m entier, nul (sels anhydres) ou positif (sels hydratés); ces derniers présentent un déficit en cations par rapport aux feuillets MX_2 caractéristiques des hydroxydes. Chaque feuillet est constitué de $(2 + m)$ plans de type hexagonal compact et les cations M occupent une partie des sites octaédriques. Le deuxième type structural apparaît pour m non entier; chaque feuillet est alors constitué par deux plans compacts et deux plans non compacts, les atomes M occupant une partie des sites octaédriques et les sites tétraédriques. Chaque type structural impose des contraintes sur la valeur des coefficients x , y et z et la classification proposée permet donc de prévoir les formules et les structures d'hydroxynitrates dérivant structurellement de $\text{M}(\text{OH})_2$. Plusieurs déterminations cristallines confirment les résultats de cette étude.

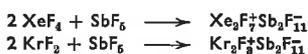
(Laboratoire de cristallographie, U.E.R. « Structure et Propriétés de la Matière », avenue du Général-Leclerc, 35031 Rennes Cédex)

43. Nouveaux composés du xénon et du krypton $\text{XeOF}_3^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, $\text{XeO}_2\text{F}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, $\text{Xe}_2\text{F}_7^+\text{Sb}_2\text{F}_6^-$, $\text{Kr}_2\text{F}_9^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ et KrO_2 , par MM. R. J. Gillespie, B. Landa et G. J. Schrobilgen

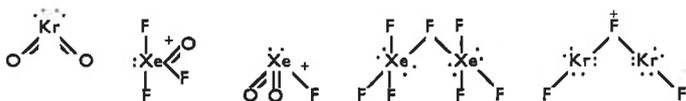
Par hydrolyse de XeF_6 avec H_2O en solution dans HF suivi d'addition de SbF_5 nous avons obtenu les nouveaux composés $\text{XeOF}_3^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ et $\text{XeO}_2\text{F}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$



Les composés $\text{Xe}_2\text{F}_7^+\text{Sb}_2\text{F}_6^-$ et $\text{Kr}_2\text{F}_9^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ ont été obtenus par les réactions suivantes dans HF comme solvant.



La réaction de $\text{KrF}_2 \cdot \text{SbF}_5$ avec l'oxygène a donné, parmi plusieurs produits, KrO_2 le premier oxyde de krypton qui ait été préparé. Les spectres R.M.N. du fluor et les spectres Raman de ces composés montrent qu'ils ont les structures suivantes :



Toutes ces structures sont en accord avec les prévisions de la théorie V.S.E.P.R.

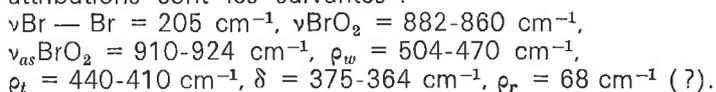
(Department of Chemistry, Mac Master University, Hamilton, Ontario, Canada)

44. Synthèse et analyse structurale du dioxyde de brome, par MM. J. L. Pascal A. et J. Potier

Le dioxyde de brome est synthétisé par ozonisation à -50°C du brome en solution dans du fréon 11 selon la méthode décrite par Schmeisser. Une différence importante et indispensable est la substitution par des pièges maintenus à -78°C des colonnes à anhydride phosphorique; en effet des contrôles de pureté I.R. ont montré que l'anhydride phosphorique utilisé comme desséchant ainsi que les acides polyphosphoriques formés se transportaient vésiculairement durant la synthèse. Après 2 à 7 h de réaction, le fréon 11 et l'ozone en excès sont distillés sous vide. Le composé obtenu est à -50°C un solide stable en forme de cristaux de glace collés aux parois du tube, de couleur jaune d'œuf et de densité voisine de 1,64. Des dosages potentiométriques et iodométriques conduisent à un rapport brome/oxygène = 1/2.

L'analyse du composé par spectroscopie Raman est effectuée directement sur le produit tel qu'il se dépose dans le réacteur au cours de la synthèse. Le nombre et la largeur des raies indiquent que l'oxyde se polymérise.

L'absence de raies vers 600 cm^{-1} écarte la possibilité de polymères à pont $\text{Br}-\text{O}-\text{Br}$. L'existence d'une raie très intense vers 205 cm^{-1} , permet d'interpréter sans ambiguïté les spectres en considérant une molécule dimère à liaison centrale $\text{Br}-\text{Br}$ (ce qui élimine *ipso facto* les structures ioniques que l'on aurait pu envisager) les attributions sont les suivantes :



(Laboratoire des acides minéraux, associé au C.N.R.S. n° 79, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

45. Nouveaux cations du mercure: Hg_3^{2+} , Hg_4^{2+} et $\text{Hg}_n^{0,36n+}$, par MM. B. Cutforth, R. J. Gillespie, P. Ireland et P. K. Ummat

En faisant réagir le mercure avec une solution de AsF_5 dans SO_2 nous avons obtenu les composés suivants : $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ (blanc), $\text{Hg}_3(\text{AsF}_6)_2$ (jaune), $\text{Hg}_4(\text{AsF}_6)_2$ (rouge) et $\text{Hg}_{2,85}\text{AsF}_6$ (or). Le premier contient le cation Hg_2^{2+} qui est déjà bien connu mais la détermination des structures des autres composés par radiocristallographie a montré qu'ils contiennent les nouveaux cations du mercure : Hg_3^{2+} et Hg_4^{2+} qui sont linéaires et symétriques et le cation $\text{Hg}_n^{0,36n+}$ qui est une chaîne linéaire et infinie. Les chaînes $\text{Hg}_n^{0,36n+}$ traversent la structure $\text{Hg}_{2,85}\text{AsF}_6$ suivant deux directions perpendiculaires.

(Department of Chemistry, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada)

46. Préparation et étude des complexes contenant les ions AuCl_2^- , AuBr_2^- et AuI_2^- , par MM. P. Braunstein *, R. J. H. Clark ** et Sir R. S. Nyholm ** (†)

Dans le but de comparer la réactivité des centres de configuration d^8 [$\text{Pt}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$] et d^{10} [$\text{Au}(\text{I})$] vis-à-vis d'agents nucléophiles « mous », nous avons préparé et isolé les halogénures d' $\text{Au}(\text{I})$ du type $\text{C}+(\text{X}-\text{Au}-\text{X})^-$ ($\text{C} = \text{Et}_3\text{N}$, $n\text{-Bu}_4\text{N}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Bien que l'or (I) soit connu pour former des complexes linéaires (exemple, avec CN^-), les sels contenant les ions AuX_2^- n'avaient pas encore été isolés. Les seuls

halogénures d'or (I) connus étaient AuX de structure polymérique.

Les composés obtenus sous forme de très beaux cristaux incolores (X = Cl, Br) ou jaune pâle (X = I) sont stables à l'air mais détruits par l'eau avec précipitation d'or métallique. Les sels $C^+(AuX_2)^-$ sont monomères et l'étude infrarouge et Raman montre dans chaque cas la linéarité de l'anion.

Nous donnons les fréquences fondamentales ν_1 , ν_2 et ν_3 et dans chaque cas les comparons à celles des molécules HgX_2 qui ont une structure analogue.

(* Laboratoire de chimie de coordination du L.A. 134, Institut de Chimie, B.P. 296 R8, 67-Strasbourg et ** William Ramsay, Ralph Forster and Christopher Ingold Laboratories, University College, 20, Gordon Street, London W.C. 1. H.O.A.J.)

47. Complexes pentafluorothiophénolés à liaisons platine (ou or)-antimoine, par MM. Maurice Muller *, R. J. H. Clark ** et Sir R. S. Nyholm ** (†)

Dans le but d'obtenir de nouveaux complexes à liaisons métal de transition — métal de post-transition analogues aux systèmes « Pt — $SnCl_3$ » catalyseurs d'hydrogénation, nous avons étudié les réactions des groupements $Sb^{III}X_3$ ou $Sb^{III}X_4^-$ avec des complexes carrés-plan du Pt^{II} et de Au^{III} , avec $X^- = C_6F_5S^-$: ion pentafluorothiophénolate qui présente l'avantage sur Cl^- d'être beaucoup plus π -électrophile, donc de renforcer la liaison Pt (ou Au) — Sb par rétrocoordination π du métal central vers l'antimoine.

Nous présentons la synthèse et la caractérisation des quatre composés suivants :

$(Ph_4As)_3[AuX_4(SbX_4)_2]$ 1, $(Ph_4As)_3[AuX_4(SbX_3Cl)_2]$ 2
 $(Ph_4As)_2[PtX_3(SbX_4)]$ 3 et
 $(Ph_4As)_3[PtX_2(SbX_4)_2(SbX_2Cl_2)]$ 4.

Les liaisons Pt (ou Au) — Sb sont caractérisées essentiellement par les fréquences d'élongation $\nu(M-Sb)$ en spectroscopies infrarouge et Raman. Les stéréochimies des anions complexes dans 1, 2, 3 et 4 et la nature des liaisons métal-métal (caractères σ et π) sont discutées en fonction des résultats de spectroscopie vibrationnelle et de R.M.N. du ^{19}F . Cette étude confirme la prédominance du caractère π dans les liaisons Pt (ou Au) — SbX_4 , comme c'est le cas dans les liaisons Pt — $SnCl_3$.

(* Laboratoire de chimie minérale et structurale, L.A. 134, Institut de Chimie, 67008 Strasbourg Cédex et ** William Ramsey, Ralph Forster and Christopher Ingold, Laboratories, University College, 20 Gordon Street, London W.C. 1)

48. Étude de complexes moléculaires du type $SbCl_5L$ (L = coordinat oxygène ou azote donneur) par spectroscopie Mössbauer de ^{121}Sb . Comparaison avec des résultats partiels de résonance quadripolaire nucléaire, par MM. M. Burgard * et J. M. Friedt **

Le spectre Mössbauer de ^{121}Sb a été obtenu pour les complexes $SbCl_5L$ avec L = $(CH_3)_2NCHO$ (D.M.F.), $(CH_3)_3PO$, $(C_6H_5)_3PO$, $(CH_3)_2SO$ (D.M.S.O.), CH_3CN , $CICN$, CH_3NO_2 , Cl_3PO .

Les déplacements isomériques dans ces complexes se situent entre — 2 et — 3 mm/s par rapport à une source de $BaSn(Sb)O_3$ et sont proches de celui observé pour l'ion $SbCl_5^-$ (— 2,75 mm/s).

Les spectres montrent l'existence dans la plupart des complexes d'une interaction quadripolaire déterminée de façon précise pour certains complexes par résonance quadripolaire nucléaire ($e^{121}QV_{zz} \sim 200$ MHz pour des donneurs « moyens »).

Ils montrent en outre que le gradient de champ (V_{zz}) est positif. Ceci s'interprète par l'existence dans ces complexes d'une déficience électronique dans la

direction z de la liaison de coordination par rapport aux directions x et y du plan perpendiculaire formé par un groupement $SbCl_4$.

(* Laboratoire de chimie minérale et structurale, associé au C.N.R.S. L.A. 134, Professeur R. Rohmer, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg Cédex. ** Laboratoire de chimie nucléaire du Centre de recherches nucléaires, B.P. C.R.O. 20, 67037 Strasbourg Cédex)

49. Étude vibrationnelle de composés dimères de l'antimoine V de formule $(SbCl_4Y)_2$, par MM. R. Heimbürger et M. J. F. Leroy

Une étude par spectroscopies I.R. et Raman des composés Sb_2Cl_{10} , $(SbCl_4OCH_3)_2$, $(SbCl_4OC_2H_5)_2$ et $(SbCl_4N_3)_2$ a été entreprise dans le but de déterminer le comportement des groupes $SbCl_4$ dans les dimères de formule générale $(SbCl_4Y)_2$ en fonction de la nature de l'atome Y.

Les positions des vibrations de valence relatives à la liaison Sb — Cl ainsi que l'intensité des raies sont comparées pour les quatre composés. Il apparaît une très grande similitude entre les spectres de Sb_2Cl_{10} et $(SbCl_4N_3)_2$ ce qui fournit un argument supplémentaire en faveur de l'existence d'une phase dimère de $SbCl_5$ à basse température.

De plus, les différences observées dans les positions des raies relatives aux vibrations de valence Sb — Cl entre $(SbCl_4OCH_3)_2$ et $(SbCl_4OC_2H_5)_2$ d'une part et Sb_2Cl_{10} et $(SbCl_4N_3)_2$ d'autre part semblent pouvoir être corrélées avec la position de la vibration de valence $\nu(Sb-Y)$ (— Sb).

Enfin, les vibrations de déformation angulaires dans ces quatre composés ne semblent pas particulièrement sensibles à la nature de l'atome Y.

(Laboratoire de chimie minérale de l'École Nationale Supérieure de Chimie et Laboratoire de chimie minérale et structurale, associé au C.N.R.S. n° 134, Université Louis-Pasteur, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg)

50. Évolution structurale dans les fluoroantimonates III simples et doubles, par MM. N. Habibi, R. Fourcade et G. Mascherpa

L'étude systématique des systèmes SbF_3-MF (M = alcalin, NH_4^+ , Ti) a permis de compléter les séries partiellement connues M_2SbF_5 , $MSbF_4$, MSb_2F_7 et MSb_4F_{13} , mais aussi de préparer et de caractériser, par diffraction de rayons X sur poudre et monocristaux, plusieurs antimonates III simples et doubles à stœchiométries nouvelles ($M_4Sb_5F_{19}$, $M_3Sb_4F_{15}$, $M_2Sb_3F_{11}$, MSb_3F_{10} , $MM'SbF_5H_2O$).

Les conditions de formation et de stabilité de ces composés sont déterminées, la nature des gros polyanions, en chaîne ou cyclique, est étudiée par spectroscopie de vibration. La coordinance de l'antimoine III est précisée. Il est possible de suivre l'évolution structurale de ces fluoroanions en fonction de la nature et du nombre de cations associés; dans tous les cas la taille des cations est déterminante.

(Laboratoire des acides minéraux, L.A. n° 79 du C.N.R.S., Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier)

51. Étude de la formation de polyantimoniates en milieu faiblement acide, par MM. J. Lemerle et J. Lefèbvre

L'addition d'acide fort à une solution d'antimoniate de tétraméthylammonium $[N(CH_3)_4Sb(OH)_6]$ provoque la formation d'espèces condensées. Quel que soit le rapport H_3O^+/Sb les solutions présentent des caractères évolutifs très marqués. Dans le domaine de concentration

voisin de 0,1 M en Sb, un système particulier existe pour un rapport H_3O^+/Sb voisin de 0,7 qui est plus particulièrement étudié.

L'emploi de catalyseur (acide polyantimonique β) permet d'accélérer considérablement l'évolution des solutions de polyantimoniates et d'étudier la composition du système à l'équilibre (polyantimoniate cristallisable + espèces peu condensées ou monomères). Les masses molaires ainsi que la réactivité des diverses espèces, stables ou intermédiaires de durée de vie variable, sont déterminées.

(Laboratoire de chimie III, associé au C.N.R.S. n° 146, Université de Paris VI, 8, rue Cuvier, 75005 Paris)

52. *Propriétés thermodynamiques et spectroscopiques des solutions aqueuses de bromures de tétraalkyl ammonium, par MM. P. R. Philip et C. Jolicœur*

Les volumes et capacités calorifiques apparents molaires de transfert à 25 °C [$H_2O \rightarrow D_2O$ (1) et $H_2O \rightarrow H_2O +$ urée (2)] des R_4NBr ($R = Me, Et, nPr, nBu$) illustrent clairement les influences des cations R_4N^+ sur l'équilibre structural de l'eau telles que généralement admises : Me_4N^+ briseur de structure, nBu_4N^+ promoteur de structure.

Suivant une méthode précédemment élaborée (3), les spectres différentiels de solutions aqueuses de R_4NBr et R_4PBr ont été mesurés à 10, 25 et 40 °C, dans le proche infrarouge (0,8 à 1,1 μ).

Les températures « structurales » (ΔT_{str}) alors déterminées aux différentes températures sont en accord avec les influences structurales des cations telles qu'établies à l'aide des fonctions thermodynamiques de transfert. En outre le comportement des ΔT_{str} en fonction de la température semble indiquer que le phénomène de promotion de structure (par extension de liaisons H) propre au cation nBu_4N^+ est de nature quasi-clathratique.

(1) P. R. Philip et J. E. Desnoyers, *J. Solution Chem.*, 1972, **1**, 353.

(2) P. R. Philip, J. E. Desnoyers et A. Hade, *Canad. J. Chem.* (sous presse).

(3) C. Jolicœur, N. D. The et A. Cabana, *Canad. J. Chem.*, 1971, **49**, 2008.

(Département de chimie, Université de Sherbrooke, Québec, Canada)

53. *Étude de paires d'ions par spectrométrie infrarouge, par M. M. Chabanel et Mlle C. Ménard*

Les solutions des thiocyanates alcalins dans divers solvants organiques aprotiques ont été étudiées par spectrométrie infrarouge. À côté de chacune des bandes d'absorption $\nu(C \equiv N)$ et $\nu(C - S)$ de l'ion libre (2 058 et 735 cm^{-1} pour les solutions dans le diméthylformamide) il apparaît en général une seconde bande de fréquence plus élevée attribuée à la paire MNCS. La bande $\nu(C \equiv N)$ se déplace par rapport à l'ion de 14 et de 8 cm^{-1} , respectivement pour les paires de Li^+ et Na^+ , et de façon non mesurable pour les autres ($\leq 3 cm^{-1}$). La bande $\nu(C - S)$ se déplace de 30, 19, 10, 7 et 9 cm^{-1} respectivement pour les cations Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ et Cs^+ . Dans les solvants de basse constante diélectrique l'équilibre ion-paire est remplacé par un équilibre paire-agrégat (en général dimère).

Le pouvoir ionisant d'un solvant dépend essentiellement de deux paramètres que l'on peut indiquer sur un diagramme à deux dimensions : la constante diélectrique D et la basicité selon Gutmann DN. L'identification par spectrométrie infrarouge des associations formées par un sel donné (ici $LiSCN$) permet de savoir si le solvant est ionisant (équilibre ion-paire) ou associant (équilibre paire-agrégat). Il

apparaît que les deux types de solvants se placent dans deux zones contiguës du diagramme. Ceux de la seconde catégorie correspondent aux faibles valeurs de D et de DN.

La connaissance des fréquences $\nu(C \equiv N)$, $\nu(C - S)$ et $\nu(M...N)$ de la paire suffit pour effectuer le calcul de la perturbation des constantes de force $k(C \equiv N)$ et $k(C - S)$ consécutive à la fixation du cation. Le résultat montre que les déplacements de fréquence sont surtout dus au couplage mécanique entre les vibrateurs de l'anion et le vibrateur $\nu(M...N)$. La perturbation des constantes de force est même négligeable dans le cas des cations lourds (K^+ , Rb^+ et Cs^+).

(Laboratoire de spectrochimie moléculaire, B.P. 1044, 44037 Nantes Cédex)

54. *Association paranitrophénol-paranitrophénolate de sodium en milieu méthanolique, par MM. R. Panossian et J. Haladjian*

La réactivité des espèces dissoutes dans les solvants non aqueux, fait depuis quelque temps l'objet de nombreux travaux ; en revanche, relativement peu d'études concernent l'autoassociation dans ces milieux.

Dans le cas du système paranitrophénol-paranitrophénolate de sodium en milieu méthanolique, les titrages potentiométriques mettent en évidence l'existence d'ions dimères et trimères dont on calcule les constantes de formation. L'absence de molécule autoassociée peut s'expliquer par la très forte solvatation de la molécule de paranitrophénol par le méthanol, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par ailleurs en spectrométrie infrarouge.

(Laboratoire de chimie et d'électrochimie des complexes, Université de Provence, Place Victor-Hugo, 13331 Marseille Cédex 3)

55. *Recherches diélectriques sur les interactions moléculaires entre benzène et dioxanne, par Mme M.-F. Pelliccia-Galand et M. J. Hurwic*

Précédemment (1), nous avons signalé que la valeur du moment dipolaire du dioxanne, déterminée dans le benzène, est un peu plus élevée que celle obtenue à partir de mesures identiques dans des solvants complètement inactifs. Pour expliquer ces résultats, nous avons supposé que le benzène favoriserait la conformation bateau du dioxanne. Si notre hypothèse se vérifie, on peut s'attendre à une certaine influence de la température sur le moment dipolaire du dioxanne en solutions benzéniques. Les mesures effectuées, ainsi que nous l'attendions, montrent, en réalité, une légère augmentation de cette grandeur avec l'élévation de la température. Nous avons aussi confirmé que la valeur du moment dipolaire du dioxanne dans les solvants inertes est indépendante de la température, et, en accord avec nos prévisions, que la température n'a aucune influence sur le moment dipolaire du tétrahydropyrane en solutions dans le benzène ou dans les solvants complètement inactifs.

(1) J. Hurwic et M. F. Pelliccia-Galand, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1972, **275 C**, 1073.

(Laboratoire de chimie des diélectriques, Université de Provence, 3, place Victor-Hugo, 13331 Marseille Cédex 3)

56. *Comportement électrochimique du nickel en milieu hydrazine, par MM. M. Broussely et J. C. Goudeau*

Un montage potentiostatique à trois électrodes a été utilisé pour l'étude du comportement électrochimique d'électrodes de nickel divisé dans l'hydrazine.

Le domaine d'électroactivité du milieu a été déterminé en milieu salin neutre (avec KCl comme électrolyte support) et en milieu acide (avec le chlorure d'hydrazinium comme électrolyte support).

En milieu salin neutre, aucune attaque du nickel par l'hydrazine n'a été enregistrée. Par contre, en milieu acide, les courbes intensité-potential enregistrées montrent que le domaine d'électroactivité est nul.

Au potentiel à courant nul, les réactions d'oxydation et de réduction se produisent simultanément sur l'électrode. En absence de polarisation, il se forme un faible dégagement gazeux; nous sommes en présence d'une réaction de corrosion: toutefois cette attaque est relativement lente sur du nickel massif compte tenu de la valeur peu élevée du courant de corrosion.

(Groupe de recherches de chimie physique de la combustion, E.R.A. au C.N.R.S. n° 160, 86022 Poitiers)

57. *Étude potentiométrique et polarimétrique des complexes maliques du cuivre et de l'uranyle,*
par M. I. Khalil et Mme M. Petit-Ramel

Faisant suite à notre étude potentiométrique de certains complexes métalliques avec l'acide citrique, nous avons abordé la chélation des ions cuivriques et uranyles par l'acide malique optiquement actif.

L'interprétation et le traitement des courbes polarimétriques se sont avérés en effet des compléments indispensables de la potentiométrie tant pour l'agent chélatant seul que pour les espèces complexes formées. Les constantes de protonation de l'acide malique ont été redéterminées pour nos conditions opératoires.

En ce qui concerne les complexes métalliques eux-mêmes, les mesures simultanées de $-\log h$ et du pouvoir rotatoire nous ont permis de tracer conjointement les courbes de neutralisation ainsi que les courbes polarimétriques $\alpha = f(-\log h)$. En suivant la variation de l'activité optique en fonction de $-\log h$ des solutions aqueuses d'acide malique contenant soit les ions Cu^{2+} soit les ions UO_2^{2+} , nous avons déterminé les constantes β_{nppqr} de stabilité des chélates formés.

En outre, les pouvoirs rotatoires molaires $[m]_{nppqr}$ ont été calculés à 546 m μ . Deux méthodes de calcul ont été employées:

la méthode du « pit-mapping » conduisant directement à l'affinement et l'attribution des limites de confiance de chaque constante potentiométrique, β_{nppqr} et polarimétrique $[m]_{nppqr}$;

la méthode graphique de Lefebvre permettant le calcul des constantes des complexes polynucléaires (autres que les dimères) ainsi que la vérification du bien-fondé des hypothèses émises sur les composés formés avec l'uranyle.

(Université Claude-Bernard Lyon I, Chaire de chimie minérale)

58. *Mise en évidence et caractérisation des ions $\text{MoOCl}_4\text{Br}^{2-}$ et $\text{WOCl}_4\text{Br}^{2-}$,*
par MM. J. P. Brunette et M. J. F. Leroy

Les auteurs ont préparé les composés nouveaux $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{MoOCl}_4\text{Br}$ et $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{WOCl}_4\text{Br}$. Ces composés ont été étudiés d'une part en solution dans l'acétonitrile par conductimétrie et par spectroscopie visible, et d'autre part à l'état solide par spectroscopies infrarouge et Raman. Ces études montrent l'existence des ions $\text{MoOCl}_4\text{Br}^{2-}$ et $\text{WOCl}_4\text{Br}^{2-}$ de symétrie C_{4v} .

Une analyse en coordonnées normales confirme l'indexation proposée pour les spectres infrarouges et Raman.

(Laboratoire de chimie minérale de l'École Nationale Supérieure de Chimie et Laboratoire de chimie minérale et structurale, associé au C.N.R.S. n° 134, Université Louis-Pasteur, 1, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg)

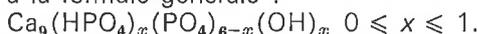
59. *Influence des conditions de précipitation sur la nature des coprécipités d'oxalates de nickel et de cuivre et de leurs produits de réduction,*
par MM. J. C. Le Gal et J. L. Dorémieux

L'oxalate de nickel et l'oxalate de cuivre ne sont pas isostructuraux et, quelles que soient les proportions relatives Ni/Cu, leur coprécipité est un mélange d'au moins deux composés, l'un ayant la structure de l'oxalate de nickel, l'autre celle de l'oxalate de cuivre. La composition des grains de coprécipité, déduite de celle de son produit de réduction par l'hydrogène à basse température ($t < 320^\circ\text{C}$), dépend des conditions de précipitation, en particulier du pH et de la nature des réactifs. Les oxalates obtenus à pH acide conduisent à un mélange de deux alliages, tandis que ceux formés à pH neutre fournissent généralement un seul alliage. Les grains du coprécipité, de diamètre voisin du micromètre, seraient formés de domaines juxtaposés d'oxalate de nickel et d'oxalate de cuivre, dont la réduction fournit un alliage par diffusion intragranulaire. Si les grains du coprécipité ont la même teneur globale en Ni/Cu, l'alliage obtenu est homogène.

(Laboratoire de chimie, École des Mines de Paris, 60, boulevard Saint-Michel, 75272 Paris Cédex 06)

60. *Influence des ions magnésium, sur la constitution et les propriétés du phosphate tricalcique précipité,*
par MM. T. Baratali, J. C. Heughebaert et G. Montel

On a montré qu'il correspond au phosphate tricalcique précipité, une infinité de compositions correspondant à la formule générale:



Nous étudions dans la présente communication l'influence des ions Mg^{++} en solution solide dans le phosphate tricalcique, sur la structure, la composition et l'évolution de ces phosphates.

Nous avons préparé des phosphates contenant jusqu'à 16 ions Mg^{++} pour 100 cations. Nous les avons étudiés en utilisant les techniques de diffraction des rayons X, d'analyse thermogravimétrique, d'analyse chimique et d'absorption dans l'infrarouge.

Nous montrons qu'à partir d'un certain seuil, les propriétés physico-chimiques de ces phosphates sont profondément modifiées par l'introduction des ions Mg^{++} dans le réseau, et nous proposons une interprétation des phénomènes observés.

(Institut National Polytechnique, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., Laboratoire de physicochimie des solides et des hautes températures, 38, rue des Trente-Six-Ponts, 31078 Toulouse Cédex)

61. *Évolution structurale de nouveaux germanates et silicates de type wadéite ou de structure apparentée,*
par J. Choisnet, A. Deschanvres, M. Goreaud et B. Raveau

L'évolution structurale de nouveaux germanates et silicates $\text{A}_2\text{BSi}_3\text{O}_9$ et $\text{A}_2\text{BGe}_3\text{O}_9$ (A = K, Rb, Cs, Tl; B = Ti, Sn) est établie. Les structures de ces phases, déterminées à partir des diffractogrammes, sont de type wadéite ou de type tétragermanate $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. L'étude des solutions solides entre ces différentes phases permet d'établir les conditions de stabilité relatives aux structures wadéite et tétragermanate.

(Groupe de cristallographie et chimie du solide, Laboratoire de chimie minérale industrielle, Université de Caen, 14032 Caen Cédex)

62. *Mise en évidence et étude d'une solution solide d' H_2O dans TlF,*
par MM. G. Coffy et A. Tranquard

Le diagramme des équilibres liquide-solide du binaire TlF — H_2O présente des anomalies dans le domaine de

cristallisation de la phase terminale TIF. On note, en particulier, un abaissement de la température de transition entre les deux formes allotropiques de TIF. Le calcul thermodynamique des courbes d'équilibres monovariants montre que cette anomalie peut être interprétée par l'existence d'une zone très limitée de cristaux mixtes. Nous avons effectué une étude comparative à l'aide d'un calorimètre C.R.M.T. entre l'enthalpie de dissolution du fluorure soigneusement déshydraté et celle du fluorure maintenu en atmosphère humide. Les résultats obtenus confirment l'existence de cette zone de solution solide.

(Laboratoire de physicochimie minérale III, Université Claude-Bernard Lyon I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69100 Villeurbanne)

63. *Rôle stéréochimique du doublet solitaire du thallium I dans la structure cristalline de composés oxygénés riches en thallium: Tl_3BO_3 , $Tl_6Si_2O_7$, $TlSbO_3$.*
par MM. Y. Piffard, M. Bouchama, R. Marchand et M. Tournoux

Les éléments les plus lourds des groupes B sont stables à un degré d'oxydation inférieur de deux unités au numéro du groupe. C'est le cas par exemple pour $Te^{IV}(5s^2)$; $Sb^{III}(5s^2)$; $Bi^{III}(6s^2)$; $Pb^{II}(6s^2)$ et $Tl^I(6s^2)$. Cette étude est limitée au rôle stéréochimique du doublet du thallium I. Un nombre relativement faible de structures cristallines de composés du thallium I ont été déterminées. Leur étude révèle que le thallium peut présenter des coordinences très diverses allant de 12 à 3. Lorsque la coordinence du thallium I est supérieure ou égale à 4, le comportement du thallium I rappelle celui des ions K^+ ou NH_4^+ et de nombreux cas d'isotypie se manifestent. Lorsque le thallium exerce ces coordinences son doublet peut être considéré comme inerte, c'est-à-dire qu'il est réparti de façon sensiblement symétrique autour du noyau. Nous avons déterminé la structure de composés riches en thallium dans lesquels celui-ci exerce la coordinence 3.

Dans $TlSbO_3$ de groupe spatial $P\bar{3}1c$, le thallium est au sommet d'une pyramide triangulaire non déformée, la distance $Tl-O$ est de 2,55 Å. Selon l'axe de cette pyramide et dans la direction opposée aux trois courtes liaisons $Tl-O$ une place considérable est disponible pour le doublet solitaire du thallium I. En effet, les trois oxygènes proches voisins du thallium sont alors situés à 3,81 Å. Dans Tl_3BO_3 de symétrie $P6_3/m$ le thallium est au sommet d'une pyramide triangulaire déformée, l'une des distances $Tl-O$ est de 2,58 Å et les deux autres sont égales à 2,54 Å. Dans cette structure, les atomes de thallium sont situés à une distance de 3,06 Å de l'axe 6_3 . Ils délimitent autour de celui-ci un vaste tunnel à l'intérieur duquel se placent les doublets solitaires. La structure de Tl_3BO_3 peut être comparée à celle de la fluoborite $Mg_3BO_3(OH, F)_3$ de symétrie $P6_3/m$. Les doublets solitaires dans Tl_3BO_3 jouent un rôle stéréochimique analogue à celui des ions OH^- ou F^- dans la fluoborite. Les possibilités de substitution seront discutées. La structure de $Tl_6Si_2O_7$ dérive simplement de celle du borate. Elle présente le même rassemblement de doublets dans un tunnel. Tl_2O dont la structure a été proposée par Zabrowsky est du type anti- CdI_2 . Dans cette structure les doublets se disposent dans des couches. Dans toutes les structures discutées les trois atomes d'oxygène liés au cation se retrouvent tous du même côté par rapport à celui-ci. Le doublet solitaire vient compléter un tétraèdre conformément aux prévisions de la théorie de Gillespie et Nyholm qui rend compte de certaines des distorsions observées.

Nos conclusions en ce qui concernent le volume du

doublet solitaire et son rôle stéréochimique seront comparées aux résultats récemment obtenus par S. Andersson, J. Galy, et leurs collaborateurs sur d'autres éléments lourds des groupes B.

(Laboratoire de chimie minérale B, U.E.R. de Chimie, B.P. 1044, 44037 Nantes Cédex)

64. *Nouvelle famille de composés du thallium monovalent et des terres rares, de formules générales $LTIX_2$ ($X = S, Se, Te$).*
par M. S. Kabré, Mme M. Julien-Pouzol et Mlle Guittard

Une nouvelle famille de composés ayant pour formule générale $LTIX_2$ est observée pour $X = S, Se, Te$ et $L = Y$ et les lanthanides dans les conditions suivantes : $L = Y$, et Sm à Lu inclus, Eu et Yb compris quand $X = S$; $L = Y$ et Nd à Lu inclus excepté Eu quand $X = Se$; $L = Y$ et Pr à Lu inclus excepté Eu et Yb quand $X = Te$. La structure déterminée à partir de monocristaux de $ErTIX_2$ ($X = S, Se, Te$) est rhomboédrique type $NaFeO_2$. Une étude avec des cristaux des trois chalcogénures s'est révélée nécessaire étant données les différences observées dans l'intensité et le nombre des raies du diagramme de poudre pour une même terre rare lorsque l'on passe du sulfure au séléniure et au tellure. L'étude des propriétés électriques et magnétiques de certains de ces composés a été réalisée en collaboration avec O. Gorochov. Les composés $TlGdX_2$ ($X = S, Se$ et Te) sont paramagnétiques jusqu'à la température de l'azote liquide. Le composé $LTlTe_2$ a un comportement de semi-conducteur, que nous préciserons.

(Laboratoire de chimie minérale associé au C.N.R.S. n° 200, Faculté des sciences pharmaceutiques et biologiques, U.E.R. n° 40, Université René-Descartes 75006 Paris)

65. *Les sulfites de thallium.*
par MM. Y. Oddon et A. Tranquard

Un sulfite de thallium I a été signalé par K. Seubert et M. Eiten qui en ont donné quelques constantes physico-chimiques. Ce sel apparaît, en réalité, comme un sulfite double $Tl_3Na(SO_3)_2$, comme l'indique l'étude analytique (spectrophotométrie d'absorption atomique) et radiocristallographique du composé préparé selon leur méthode. Le sulfite Tl_2SO_3 que nous avons obtenu par l'action du dioxyde de soufre sur le carbonate de thallium I, lui-même synthétisé à partir du métal de haute pureté, a des propriétés tout à fait différentes et l'étude de ses conditions d'obtention nous a fait rencontrer le pyrosulfite $Tl_2S_2O_5$. Les données cristallographiques de ces sulfites : paramètres, groupe d'espace, nombre de molécules par maille, ont été établies.

(Laboratoire de physicochimie minérale III, Université Claude-Bernard Lyon I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69100 Villeurbanne)

66. *Protonation et liaisons hydrogène dans l'état solide. Interaction acide-base.*
par MM. L. Diop, C. Belin et J. Potier

Ce sujet porte essentiellement sur l'étude des interactions acide nitrique-N,N-diméthylformamide; il fait partie d'une étude plus générale des interactions acides de Brønsted forts tels que les acides perchlorique, nitrique et quelques bases faibles telles que le nitrométhane et le N,N-diméthylformamide; l'acide nitrique est le plus faible des deux acides alors que le diméthylformamide est le plus forte des deux bases. L'étude des équilibres liquide-solide du système $HNO_3 - DMF$ a mis en évidence l'existence de deux

composés définis à fusion congruente :
 composé 1-1 (HNO_3 , DMF) t° de fusion : $-27,5^\circ\text{C}$;
 composé 2-1 (2HNO_3 , DMF) t° de fusion : $-10,8^\circ\text{C}$.
 La spectroscopie de vibration (I.R. et Raman) a permis de montrer que le composé 1-1 était formé par protonation de DMF par HNO_3 . En effet, apparaissent dans les spectres les bandes de l'ion NO_3^- à 1 340, 1 040, 835 et 715 cm^{-1} ; corrélativement apparaissent les bandes de vibration de l'ion diméthylformamidium, tout d'abord, une bande intense en I.R. à $1\ 680, 1\ 700\text{ cm}^{-1}$ en Raman, qui correspond à la vibration $\nu\text{N}^+ = \text{C}$ de la liaison centrale $\text{N} = \text{C}$ dont l'ordre de liaison a augmenté par protonation, enfin une bande de vibration de valence ν_{OH} du groupement hydroxyle de l'ion $(\text{DMF})\text{H}^+$ qui n'apparaît pas vers $3\ 000\text{ cm}^{-1}$, mais sous forme de large bande s'étendant de $1\ 800$ à 500 cm^{-1} , ceci est l'indice d'une liaison hydrogène très forte entre $(\text{DMF})\text{H}^+$ et NO_3^- ; à titre de comparaison, dans le cas du composé $(\text{DMF})\text{H}^+\text{ClO}_4^-$, ν_{OH} apparaît à $2\ 600\text{ cm}^{-1}$, la liaison hydrogène est moins forte, ce qui prouve que ClO_4^- est moins basique que NO_3^- .
 Il a été montré que le composé 2-1 est formé par addition d'une molécule de HNO_3 sur le composé 1-1, cette addition se fait par liaison hydrogène très forte sur NO_3^- avec formation de l'ion $(\text{NO}_3\text{HNO}_3)^-$. Cet ion n'est pas symétrique, il est caractérisé par les vibrations de NO_3^- et celles du groupement NO_2 de HNO_3 mais ces vibrations sont fortement perturbées; il est caractérisé aussi par une vibration de valence ν_{OH} qui apparaît vers $1\ 400\text{ cm}^{-1}$; il y a cependant liaison hydrogène plus faible entre les ions $(\text{DMF})\text{H}^+$ et $(\text{NO}_3\text{HNO}_3)^-$, en effet ν_{OH} du cation apparaît à $2\ 500\text{ cm}^{-1}$.
 Il faut signaler que le composé 1-2 (HNO_3 , 2DMF) n'existe pas à l'inverse du composé (HClO_4 , 2DMF), ceci est dû à la différence de basicité entre les ions NO_3^- et ClO_4^- ; en conclusion ce travail montre que HNO_3 est un acide beaucoup plus faible que HClO_4 vis-à-vis de DMF.

Cette étude montre que la spectroscopie de vibration est une méthode qui permet d'établir des échelles de basicité ou d'acidité relatives entre différentes bases ou différents acides vis-à-vis d'un étalon de référence.

(Laboratoire des acides minéraux, associé au C.N.R.S. n° 79, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

67. *Compétition entre différents sites nucléophiles appartenant à la même base de Lewis,*
 par MM. C. Jouany, G. Jugie et J. P. Laurent

Les spectres de R.M.N. ^1H , ^{11}B , ^{31}P , ont été utilisés pour déterminer la nature des atomes donneurs dans les complexes formés par le borane et divers types d' amino-phosphines. Le phosphore apparaît comme un meilleur donneur que l'azote vis-à-vis de BH_3 , quand ces deux atomes sont directement liés, ce qui est le cas dans $(\text{CH}_3)_2\text{NP}(\text{CH}_3)_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{CH}_3)$ et $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}$. Au contraire, quand un groupement méthylénique s'insère entre ces deux atomes comme dans $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2]_3\text{P}$, le borane BH_3 , se fixe plutôt sur les atomes d'azote que sur le phosphore. Les facteurs, et en particulier ceux d'ordre stérique, susceptibles de rendre compte de cet état de chose, sont examinés.

(Laboratoire du Pr Gallais, Unité de chimie inorganique, 38, rue des Trente-six-Ponts, 31078 Toulouse Cédex)

68. *Étude théorique LCAO MO de la trisdiméthylaminophosphine $\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ et de quelques dérivés $\text{XP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$, ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{BH}_3$),*
 par MM. R. Dorschner et G. Kaufmann

Dans ce travail, qui constitue le second volet d'une étude théorique des aminophosphines $\text{P}(\text{NR}_2)_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$)

et de leurs dérivés $\text{XP}(\text{NR}_2)_3$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{BH}_3$), les auteurs analysent et discutent la géométrie moléculaire et la structure électronique de la trisdiméthylaminophosphine (T.D.A.P.), de l'hexaméthylphosphotriamide (H.M.P.T.), de l'hexaméthylthiophosphoramide et du complexe T.D.A.P., BH_3 .

L'analyse détaillée des transferts électroniques et de la participation des différentes orbitales atomiques à la formation des orbitales moléculaires, permet de discuter la réactivité des divers centres donneurs possibles de ces molécules et de désigner sans ambiguïté l'ordre dans lequel ils fixeront un ou plusieurs coordinats X. Cet ordre de basicité est en bon accord avec l'expérience et permet de mieux comprendre la formation de nombreux complexes des aminophosphines et la non formation de certains autres, selon la nature de l'accepteur X.

L'étude comparative des liaisons $\text{P}-\text{O}$, $\text{P}-\text{S}$ et $\text{P}-\text{B}$ permet de mettre en évidence les différences sensibles dans la nature de ces liaisons; les conséquences du remplacement des groupements amino NH_2 par des groupements diméthylamino $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ sont étudiées dans chaque cas, en particulier l'influence de cette substitution sur l'environnement électronique des atomes d'azote et de phosphore.

(Laboratoire de spectrochimie moléculaire, Institut de Chimie, 4, rue Blaise-Pascal, 67000 Strasbourg)

69. *Sur l'acidité de Lewis de composés du titane IV et du vanadium V: échelle d'acidité apparente basée sur la spectrographie RMN,*
 par MM. M. Basso-Bert, R. Choukroun et Mme D. Gervais

Les déplacements chimiques des protons d'un groupement éthoxy fixé sur le métal ($\text{M}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) ont été mesurés pour un certain nombre de familles d'acides de Lewis tels que $\text{TiCl}_{4-x}(\text{OEt})_x$ (avec $1 < x < 4$), $\text{VOCl}_{3-x}(\text{OEt})_x$ (avec $1 < x < 3$) et $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ti}(\text{OEt})_3$ et pour un certain nombre de familles de complexes de coordination (1,1) et (1,2) de ces acides de Lewis avec des bases telles que des esters et des nitriles.

Les variations de ces déplacements chimiques permettent d'établir une échelle des propriétés acceptrices de l'atome de titane (ou de vanadium) en fonction de son environnement chimique. Les groupements liés au métal peuvent ainsi être classés par leur aptitude à donner des électrons π dans l'ordre croissant suivant : $\text{Cl} < \text{OEt} < \text{C}_5\text{H}_5$.

(Laboratoire de chimie de coordination, associé au C.N.R.S. n° 160, Université Paul-Sabatier, 38, rue des Trente-six-Ponts, 31078 Toulouse Cédex)

70. *Équilibres de redistribution concernant les halogénures de cobalt (II) en présence de triphénylphosphine et de triphénylphosphine oxyde,*
 par MM. J. C. Pierrard, J. Rimbault et R. Hugel

Les deux complexes $\text{CoI}_2(\text{P}\phi_3)_2$ et $\text{CoI}_2(\text{OP}\phi_3)_2$ sont connus, le premier est très sensible à l'oxydation (la phosphine se transformant en phosphine oxyde). Nous avons étudié la stabilité en solution dans le benzène de $\text{CoI}_2(\text{P}\phi_3)_2$ en présence de phosphine oxyde et montré la formation d'un composé mixte intermédiaire $\text{CoI}_2(\text{P}\phi_3)(\text{OP}\phi_3)$ avant de substituer complètement la phosphine par la phosphine oxyde et obtenir $\text{CoI}_2(\text{OP}\phi_3)_2$. Les constantes d'équilibre correspondantes ont été déterminées par spectrophotométrie.

Le complexe mixte a été isolé à l'état solide, c'est un composé pseudotétraédrique. Il subit en solution un équilibre de redistribution
 $2\text{CoI}_2(\text{OP}\phi_3)(\text{P}\phi_3) \rightleftharpoons \text{CoI}_2(\text{P}\phi_3)_2 + \text{CoI}_2(\text{OP}\phi_3)_2$.

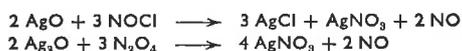
Les constantes thermodynamiques de cet équilibre seront données.

Le bromure $\text{CoBr}_2(\text{P}\phi_3)_2$ subit le même phénomène en présence de triphénylphosphine oxyde, toutefois le composé mixte est un peu plus difficile à obtenir. Une explication sur la stabilité relative de ces composés sera proposée.

(Laboratoire de chimie minérale I, Faculté des Sciences, B.P. 347, 51062 Reims Cédex)

71. Action du chlorure de nitrosyle et de l'oxyde d'azote (IV) sur l'oxyde d'argent Ag_2O , par MM. J. P. Dumoulard et R. Perrot

L'oxyde d'argent, dont on compare le comportement à celui du carbonate, est transformé très rapidement en chlorure et nitrate par le chlorure de nitrosyle en même temps qu'il se dégage du monoxyde d'azote. La réaction est analogue avec l'oxyde d'azote (IV) et les deux schémas de réaction s'écrivent :



Ces réactions sont mises à profit pour analyser un mélange de chlorure de nitrosyle et d'oxyde d'azote (IV), gaz particulièrement difficiles à séparer d'une façon quantitative par chromatographie vu leur comportement identique sur la plupart des phases stationnaires utilisées. Il suffit de déterminer le volume de monoxyde d'azote formé pour en déduire les proportions de chlorure de nitrosyle et d'oxyde d'azote (IV) dans un mélange initial de volume connu. Un dosage des nitrates, contenus dans le résidu salin, par réduction par l'alliage de Dewarda peut, le cas échéant, confirmer l'analyse chromatographique.

(Laboratoire de chimie générale, Faculté des Sciences, 32, rue Mégevand, 25000 Besançon)

72. Mise en évidence d'un potentiel de seuil lors de la décomposition des oxydes d'azote dans un champ électrique alternatif, par MM. R. Bes, G. Lacoste, R. Routie et A. Savall

L'étude cinétique de la décomposition d'un oxyde d'azote, soumis à l'effluve dans un champ électrique alternatif a mis en évidence l'existence d'un seuil de potentiel lié au maintien de la décharge dans l'effluve.

Un travail approfondi, portant notamment sur l'hémioxyde d'azote, montre, qu'à température et concentration déterminées, il existe un seuil de tension V_s au-dessous duquel le gaz n'est pas décomposé. Ce seuil est indépendant de la fréquence F . Pour un appareillage et une concentration de gaz donnés, la constante de vitesse de la réaction s'exprime par la relation : $k = k_0(V - V_s)F$, où V représente la tension appliquée à l'effluve. Le coefficient k_0 est indépendant des paramètres électriques.

Une interprétation microscopique de la constante de vitesse est proposée.

(Laboratoire de spectrométrie de masse, Institut de Génie Chimique, Chemin de la Loge, Empalot, 31078 Toulouse Cédex)

73. Étude de la décomposition catalytique de l'hydrazine liquide dans un réacteur statique à volume constant, par MM. S. Fouché, J. C. Goudeau et J. L. Carreau

Le réacteur statique à volume constant que nous avons réalisé permet de mesurer les paramètres de l'amorçage de la réaction de décomposition catalytique de l'hydrazine.

A partir des enregistrements de pression des gaz de décomposition en fonction du temps et des

enregistrements de température nous avons pu décomposer le phénomène en deux parties. Jusqu'au point d'inflexion des courbes $P = f(t)$, on peut envisager une décomposition en phase vapeur pour laquelle nous avons proposé un mécanisme faisant intervenir la rupture de la liaison N — N des molécules d'hydrazine adsorbées à la surface du catalyseur. Selon ce mécanisme, la vitesse de la réaction est réglée par l'étape adsorption-désorption de l'ammoniac.

(Groupe de recherche de chimie physique de la combustion, E.R.A. au C.N.R.S. n° 160, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers)

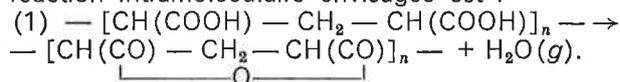
74. Rôle des sites oxydants et réducteurs dans l'isomérisation du butène-1 au contact de l'alumine amorphe, par MM. A. Ghorbel, C. Hoang-Van et S. J. Teichner

L'activité et la sélectivité (rapport *cis* butène-2/*trans* butène-2) de l'alumine amorphe dans la réaction d'isomérisation du butène-1 ont été mesurées en relation avec la température d'activation préalable sous vide du catalyseur (entre 260 et 800 °C). La sélectivité reste constante dans tout le domaine de température d'activation, ce qui tend à montrer que le mécanisme réactionnel est le même pour cette série d'échantillons. En revanche, l'activité isomérisante de l'alumine amorphe présente deux maximums pour des températures d'activation de 470 et 650 °C. Un parallélisme satisfaisant entre l'activité isomérisante et les propriétés oxydantes et réductrices de l'alumine amorphe a été mis en évidence.

(Institut de Recherches sur la Catalyse C.N.R.S., 39, boulevard du 11-Novembre-1918, 69100 Villeurbanne)

75. Étude de l'anhydrisation thermique de l'acide polyacrylique, par MM. S. Combet et J. LLeras.

La formation de groupes anhydrides sur l'acide polyacrylique peut être étudiée à des températures assez basses (entre 100 et 150 °C), la décarboxylation ne se manifestant qu'à des températures supérieures. Elle a été suivie par thermogravimétrie isotherme d'échantillons atactiques lyophilisés, les produits de réaction étant contrôlés par spectrométrie I.R. et tests de solubilité. La réaction intramolécule envisagée est :



Mais l'expérience montre que tous les groupes carboxyles ne peuvent réagir. Si m désigne la masse d'eau perdue par l'échantillon au temps t , la valeur limite m_∞ extrapolée à temps de réaction infini (par deux méthodes différentes équivalentes quant à leur résultat) n'est que $86,55 \pm 0,56 \%$ de la perte de masse maximale stœchiométrique (12,5 %). Ce résultat peut s'expliquer à partir de la réaction ci-dessus entre groupes vicinaux et du caractère aléatoire de cette réaction. Le calcul statistique conduit à prévoir que 13,53 % de groupes carboxyles resteront isolés en fin de réaction. Il a été contrôlé par simulation sur ordinateur (valeur moyenne : 13,7).

La courbe de thermogravimétrie isotherme permet l'étude de la cinétique de la réaction. L'emploi de l'équation usuelle :

$$(2) \text{ — } \frac{dh}{dt} = k \cdot h^n \text{ avec } h = \frac{m_\infty - m}{m_\infty}$$

conduit à des valeurs de n variant de 2 à 2,8. Dans les quelques études antérieurement publiées, la valeur limite m_∞ correcte n'a jamais été utilisée, ce qui interdit toute

comparaison. Une grandeur plus intéressante est l'énergie d'activation de la réaction. Elle peut se déduire des variations de la constante k de l'équation (2), ce qui donne $E = 28,4$ kcal. Cette valeur moyenne dans l'intervalle 110-140 °C n'est qu'un résultat global, obtenu à partir de l'équation (2). Il est préférable d'utiliser la méthode des vitesses à degré d'avancement constant d'Audebert et Aubineau. La vitesse est calculée à partir des coefficients d'un polynôme de régression ajusté à la courbe expérimentale masse-temps. Les résultats sont bien différents : E varie régulièrement de 22 kcal à 40 % de réaction à 31 kcal à 80 %, l'écart-type sur E étant de l'ordre de 0,5 kcal. Il y a donc mise en évidence d'une évolution de la réactivité du polymère au cours de la réaction.

(Laboratoire de physicochimie ionique et macromoléculaire, Université de Provence, 13331 Marseille)

76. Influence de la substitution du fluor à l'oxygène sur les propriétés diélectriques de quelques composés ferroélectriques de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques »,
par MM. J. Ravez et P. Hagemuller

La substitution du fluor à l'oxygène dans les composés $ABCN_bO_{15}$ ($A = Ca, Sr, Ba$; $B = Ca, Sr, Ba$; $C = Na, K$) a permis d'isoler un certain nombre de phases oxyfluorées nouvelles de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques ». Toutes ces phases sont ferroélectriques. Le remplacement de l'oxygène par le fluor entraîne une diminution des températures de Curie, mais également une élévation de la valeur de la constante diélectrique pour un faible taux de substitution.

(Service de chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33405 Talence)

77. Ordre cationique 1/3 dans les pyrochlores fluorés de l'aluminium,
par MM. G. Courbion, C. Jacoboni et R. De Pape

La substitution $2M^{II} \rightarrow M^I + M^{III}$ dans les fluopyrochlores cubiques du type $RbNiCrF_3$ conduit à une distorsion rhomboédrique de la maille pour les composés $CsM_{0,5}^I Al_{1,5} F_6$ ($M^I = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$). La déformation est liée à un ordre 1/3 entre les cations M^I et M^{III} . La structure consiste en un empilement A, B, C de couches identiques $(AlF_{4/2}F'_2)_n$ de symétrie hexagonale; chaque couche est translatée de sa voisine de $\vec{t} = (\vec{a}_H + \vec{b}_H + \vec{c}_H)/3$; les ions alcalins sont insérés entre les lacunes triangulaires et hexagonales de ces couches.

La croissance cristalline et l'étude de la structure sur monocristaux de $CsNa_{0,5}Al_{1,5}F_6$ seront exposés; l'analogie structurale de ce nouveau type de structure avec les bronzes hexagonaux de tungstène sera discutée.

(Laboratoire de chimie minérale, Faculté des Sciences du Mans, Route de Laval, 72000 Le Mans)

78. Structure cristalline du complexe $K_5(UO_2)_2F_9$,
par MM. H. Brusset, Nguyen Quy Dao et S. Chourou

La structure cristalline du complexe $K_5(UO_2)_2F_9$ a été faite par diffraction des rayons X sur un monocristal.

Le composé cristallise dans le système monoclinique de groupe spatial C 2/C :

$a = 19,859(7)$, $b = 6,110(1)$, $c = 11,706(4)$ Å,
 $\beta = 102^\circ 58'(4)$.

La résolution de la structure a permis de mettre en évidence l'existence d'un nouvel anion binucléaire

$(UO_2)_2F_9^{5-}$ formé par la condensation de deux anions $UO_2F_6^{3-}$ de symétrie D_{5h} avec mise en commun d'un atome de fluor. Le plan de base composé d'atomes de fluor n'est pas commun pour les deux bipyramides, mais font entre eux un angle de 60° . Cette condensation n'affecte pratiquement pas les angles et les distances $U-O$ et $U-F$ de l'ion mononucléaire $UO_2F_6^{3-}$. L'anion binucléaire $(UO_2)_2F_9^{5-}$ se trouve à l'intérieur d'un prisme hexagonal, terminé par deux pyramides trigonales, formé par 20 atomes de potassium. Enfin, il est à signaler que ce type d'ion complexe peut être considéré comme un des maillons dans les structures en charpentes tridimensionnelles de type $Cs_2(UO_2)_2V_2O_8$.

(Institut de Chimie, École Centrale des Arts et Manufactures, 92 Chatenay-Malabry)

79. Sur une nouvelle famille de composés $M^{II}M^{IV}Li_2F_8$ de structure apparentés à celle de la scheelite,
par MM. A. Védrine, L. Baraduc et J. C. Cousseins

Le remplacement de la terre rare par un couple cationique de même charge moyenne dans les tétrafluorures $LiLnF_4$ nous a permis de mettre en évidence une nouvelle famille de composés de formule $M^{II}M^{IV}Li_2F_8$ ($M^{II} = Ca$; $M^{IV} = Th, U, Ce, Tb, Zr, Hf$; $M^{II} = Cd$; $M^{IV} = U, Ce, Tb, Zr, Hf$; $M^{II} = Mn$; $M^{IV} = Zr, Hf$). Leur structure dérive de celle de la scheelite par un classement probable des cations M^{II} et M^{IV} dans les sites de coordinence huit. Le groupe d'espace $I4$ retenu pour ces composés permet de rendre parfaitement compte de cette hypothèse.

L'étude des solutions solides entre les scheelites $LiLnF_4$ ($Ln = Yb, Eu$) et nos composés montre que l'ordre entre les cations M^{II} et M^{IV} est conservé dans tout le domaine d'homogénéité des phases $M_{1-x}^{II}M_x^{IV}Li_2F_8$ formées.

(Laboratoire de chimie minérale III, Université de Clermont-Ferrand, B.P. 45, 63 Aubière)

80. Sur quelques systèmes $ZrF_4 - MF_2$
($M = Sr, Ba, Pb$),
par MM. J. P. Laval et B. Gaudreau

Une quinzaine de phases, nouvelles pour la plupart, ont été isolées.

Les composés $PbZrF_6$, $SrZrF_6$ basse température et $BaZrF_6$ haute température, sont isotypes et cristallisent dans le système orthorhombique, de groupe d'espace $Cmma$.

La structure de $PbZrF_6$ déterminée sur monocristal est analogue à celle de $RbPaF_6$.

(Laboratoire de chimie minérale B, U.E.R. des Sciences, 123, rue Albert-Thomas, 87-Limoges)

81. Étude cristallographique des quelques oxyfluorures de type MOF,
par M. M. Vlasse

L'étude comparative systématique des oxyfluorures MOF a conduit l'auteur à effectuer l'analyse structurale par diffraction X sur monocristal des oxyfluorures $FeOF$, $InOF$, $TiOF$ et $EuOF$.

$FeOF$ possède la structure rutile, $TiOF$ et $EuOF$ dérivent du type fluorine. En revanche $InOF$ présente une structure nouvelle qui n'est apparentée à aucun des deux types précédents. Ces structures seront décrites et leurs données cristallographiques précisées.

(Service de chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33405 Talence)

82. Les fluorures d'iridium: synthèse, propriétés cristallographiques et magnétiques du tétrafluorure IrF_4 , par MM. A. Tressaud * et N. Bartlett **

L'étude des fluorures d'iridium illustre clairement la grande variété de degrés d'oxydation pouvant être obtenus dans la chimie des platinides. Il était connu jusqu'à ce jour IrF_3 , IrF_5 et IrF_6 et bien qu'annoncée depuis longtemps, l'existence du tétrafluorure restait cependant sujette à caution.

Dès 1929 Ruff et Fischer (1), puis en 1956 Robinson et Westland (2) avaient en effet signalé l'obtention d'un fluorure d'iridium qu'ils formulaient IrF_4 . En 1965 Bartlett et Rao (3) montraient que le composé annoncé était en fait le pentafluorure IrF_5 et en étudiaient les propriétés cristallographiques et magnétiques. L'absence du tétrafluorure pouvait alors paraître singulière en raison de l'existence de composés contenant des groupements $(\text{IrF}_6)^{2-}$.

IrF_4 a été obtenu par action à 400 °C de l'iridium métallique sur le pentafluorure en excès, en tubes de nickel hermétiques (4). Le tétrafluorure d'iridium cristallise dans le système monoclinique et est isostructural de PdF_4 et PtF_4 . Sa stabilité thermique ainsi que ses propriétés cristallographiques ont été précisées. L'étude des propriétés magnétiques a permis de vérifier le degré d'oxydation IV de l'iridium dans IrF_4 .

(1) O. Ruff et J. Fischer, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1929, 179, 161.

(2) P. L. Robinson et G. J. Westland, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4481.

(3) N. Bartlett et P. R. Rao, *Chem. Commun.*, 1965, p. 253.

(4) N. Bartlett et A. Tressaud, *J. Amer. Chem. Soc.* (en cours de parution).

(* Service de chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33405 Talence et ** Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Berkeley, U.S.A.)

83. Étude structurale des fluorozirconates de terres rares LnZrF_7 , par MM. M. Poulain et J. Lucas

Les fluorozirconates LnZrF_7 existent sous deux variétés cristallines. La variété commune à tous les lanthanides est monoclinique P_{21} ; l'étude structurale a été effectuée sur un monocristal de SmZrF_7 taillé en sphère. L'affinement a été mené jusqu'à $R = 0,028$, pour 2 730 réflexions retenues. Le polyèdre entourant le zirconium est un octaèdre quasi parfait; par contre, sur les huit fluors entourant Sm, six décrivent approximativement un prisme triangulaire, deux étant à l'aplomb des faces.

L'ensemble de la structure peut se décrire comme l'empilement de bicouches d'octaèdres ayant des sommets non partagés. Ce modèle dérive de la structure ReO_3 par un phénomène de cisaillement. SmZrF_7 ne serait en fait que le terme $n = 2$ d'une série homologue M_nX_{3n+1} .

Quand Ln = Tm, Yb, Lu, nous avons pu préparer, par trempe à 1 000 °C, une variété cubique $Fm\bar{3}m$ de LnZrF_7 . La structure a été étudiée sur un monocristal cubique taillé en sphère de YbZrF_7 . Les atomes Yb, Zr et un certain nombre de fluors décrivent visiblement un réseau ReO_3 , les fluors interstitiels se répartissant principalement sur certaines positions privilégiées. L'interprétation de cette structure sera discutée.

(Laboratoire de chimie minérale D, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., Université de Rennes, U.E.R. « Structure et propriétés de la matière », avenue du Général-Leclerc, 35031 Rennes Cédex)

84. Étude des systèmes ternaires: Cu — Ge — S et Cu — Sn — S par A.T.D. et analyse radiocristallographique, par MM. M. Khanafer, J. Rivet et J. Flahaut

Le diagramme de phases du système quasi-binaire $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ montre l'existence de deux composés Cu_2GeS_3 et Cu_8GeS_6 . Le composé Cu_2GeS_3 est une surstructure monoclinique d'un sous-réseau de type blende déformée. Le composé Cu_8GeS_6 présente un changement de phase à 55 °C. La forme α de basse température est monoclinique. La forme β de haute température est cubique à faces centrées. L'enthalpie de cette transformation est égale à 1,7 Kcal.mole⁻¹.

Le diagramme de phases du système quasi-binaire $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ met en évidence l'existence de trois composés: $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$, Cu_2SnS_3 et $\text{Cu}_{12}\text{SnS}_8$. Le composé $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ cristallise dans le système cubique à faces centrées. Son groupe spatial est $F4_132$. Le composé Cu_2SnS_3 possède une maille de sur-structure monoclinique analogue à celle du composé Cu_2GeS_3 . Enfin le composé $\text{Cu}_{12}\text{SnS}_8$ présente un changement de phase à 93 °C. La forme α de basse température est orthorhombique. Deux groupes spatiaux sont possibles: $Pnma$ et $Pn2_1a$.

L'enthalpie de cette transition est égale à 0,35 Kcal.mole⁻¹. Le diagramme $\text{Cu}_2\text{S} - \text{SnS}$ est également un quasi-binaire. Il est simple et ne révèle l'existence d'aucun composé. Les deux systèmes $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sn}_2\text{S}_3$ et $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}$ ne sont que de simples coupes dans le ternaire et ne mettent pas en évidence de nouvelles phases.

(Laboratoire de chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris, Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 200)

85. Diagramme de phases du système P — Se, par MM. Y. Monteil et H. Vincent

Le diagramme de phases du système P — Se a été déterminé pour la première fois par analyse thermique différentielle. Plusieurs composés définis ont pu être mis en évidence. Des études cristallographiques nous ont permis d'observer l'existence de plusieurs variétés allotropiques. Dans le domaine riche en sélénium (0 à 13 % en poids de Se) les mélanges existent sous forme vitreuse après leur fusion; leur recristallisation nécessite un recuit de plusieurs mois.

(Laboratoire de physicochimie minérale I, associé au C.N.R.S. n° 116, Service du Pr Cueilleron, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne)

86. Résolution de quelques problèmes pratiques concernant les mesures de résistivité électrique des solides, par MM. E. Karmazsin et M. Murat

La détermination de la résistivité électrique des solides et l'évolution de cette grandeur en fonction de la température posent un certain nombre de problèmes pratiques, et c'est de la qualité de la résolution de ces problèmes que dépendent la précision, la valeur et la validité des mesures.

Un ensemble expérimental a été mis au point: il comporte deux cellules de mesure. La première fonctionne selon la méthode des deux électrodes. La seconde selon la méthode des quatre pointes et comporte en fait six pointes, ce qui permet de travailler avec les pointes « en ligne » ou « en carré » selon la valeur de la conductivité électrique du solide. L'ensemble expérimental permet de réaliser des essais sous atmosphère contrôlée entre 25 et 1 000 °C et de couvrir la gamme de résistivité $10^{-6} - 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$. Les diverses études et mises au point de cet appareillage sont décrites ainsi que les résultats obtenus dans le cas d'un

certain nombre d'exemples concernant la chimie du solide.

(Université Claude-Bernard, Lyon I, Laboratoire de chimie appliquée et de génie chimique, Équipe de recherche associée au C.N.R.S. n° 300, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69130 Villeurbanne)

87. *Utilisation d'une méthode front chaud pour l'élaboration de dépôts cristallins à partir d'une phase vapeur,*
par MM. F. Colin et R. Collongues

De nombreux matériaux peuvent être déposés par réaction chimique en phase vapeur sur un substrat chauffé. Le dispositif utilisé réalise ce chauffage par concentration d'un rayonnement selon la méthode du front chaud. Parmi les avantages de cette méthode on peut noter : la possibilité de maintenir constante la température de la surface où se produit la réaction, ce qui permet d'envisager une croissance continue du matériau ; la possibilité d'opérer dans l'atmosphère de son choix. Le dispositif utilisé est décrit et quelques résultats concernant l'élaboration de dépôts d'oxydes sont donnés.

(Laboratoire de chimie appliquée de l'état solide, C.E.C.M., 15, rue G.-Urbain, 94-Vitry)

88. *Mécanismes de précipitation dans des solutions solides à base d'aluminium,*
par MM. A. M. Zahra et M. Laffitte

Résumé non parvenu.

89. *Le système or-tellure : étude préliminaire,*
par MM. R. Castanet et M. Laffitte

Résumé non parvenu.

90. *Étude du système $KF - ErF_3$,*
par Mme S. Aléonard, M. Labeau et Mme Y. Le Fur

L'établissement du diagramme d'équilibre du système $KF - ErF_3$ par analyse thermique différentielle a permis de mettre en évidence l'existence des cinq composés :

K_3ErF_6 , K_2ErF_5 , $KErF_4$, KEr_2F_7 et KEr_3F_{10} .

A l'exception de K_3ErF_6 qui tend à se solidifier sous forme de verre, des monocristaux des quatre autres composés ont pu être isolés après fusion suivie d'un refroidissement lent et maintien à 650 °C pendant environ 8 jours. Leurs caractéristiques cristallographiques ont été déterminées :

K_3ErF_6 : système monoclinique, groupe spatial $P2_1/n$, $Z = 2$:

$a = 6,320_{4\pm 9}$ Å ; $b = 6,529_{4\pm 8}$ Å ; $c = 9,02_{38\pm 15}$ Å ;
 $\beta + 90^\circ 36'$.

$KErF_4$: système hexagonal, groupe spatial « trigonal », $Z = 18$:

$a = 14,08_{2\pm 1}$ Å ; $c = 10,12_{2\pm 1}$ Å.
 KEr_2F_7 : système monoclinique, groupe spatial C2, Cm ou C2/m, $Z = 8$:

$a = 14,27_{5\pm 2}$ Å ; $b = 7,99_{1\pm 1}$ Å ; $c = 11,92_{3\pm 2}$ Å ;
 $\beta = 125^\circ 9'$.

KEr_3F_{10} : système monoclinique, groupe spatial C2, Cm ou C2/m, $Z = 16$:

$a = 14,08_{8\pm 2}$ Å ; $b = 8,137_{8\pm 8}$ Å ; $c = 32,52_{7\pm 6}$ Å ;
 $\beta + 125^\circ 9'$.

K_3ErF_6 correspond à une surstructure d'une maille pérovskite.

L'examen du réseau réciproque des trois autres composés montre que leur structure est étroitement liée à celle de la fluorine et permet de déterminer *a priori* les positions « idéales » des différents ions.

(Laboratoire des rayons X, B.P. n° 166, 38042 Grenoble Cédex)

91. *Un schéma d'additivité des énergies d'interaction entre paires de liaisons, appliqué aux équilibres de redistribution dans le III^e groupe. Première évaluation des énergies d'interaction,*

par M. J.-C. Elkaim, Mlle S. Pace, MM. J. Guion et J. G. Riess

Comme pour les éléments du IV^e groupe, nous avons cherché s'il était possible, pour les dérivés du bore, de décomposer la non-additivité des énergies de liaison, mise en évidence par l'étude d'équilibres de redistribution, en une somme de termes représentant les interactions entre deux liaisons chaque fois.

Dans le cas du bore l'abondance des données thermodynamiques disponibles nous permet même, pour la première fois, de chiffrer ces énergies d'interaction. Il nous a ainsi été possible, à partir d'enthalpies de formation connues et d'enthalpies de redistribution, d'obtenir un ensemble cohérent de paramètres d'interaction, à partir desquels nous avons pu estimer de nouvelles enthalpies de formation d'espèces mixtes.

(Laboratoires de chimie minérale et de chimie physique, Institut de Mathématiques et de Sciences Physiques, Parc Valrose, Nice)

92. *Hétérodiffusion au voisinage du point de fusion dans le cuivre et l'argent,*
par MM. J. Ladet et F. Moya

A haute température il est signalé une concentration non négligeable de bilacunes dans l'argent, alors que dans le cuivre cette concentration doit être faible. Nous avons tenté de mettre en évidence cette différence en effectuant la diffusion du soufre dans le cuivre et l'argent.

Les résultats de cette étude peuvent être résumés ainsi : dans l'argent entre 800 et 925 °C la relation donnant la variation du coefficient de diffusion avec la température s'exprime par

$D = 0,85 \exp - 39\ 400/RT$.

Cependant le tracé d'Arrhénius des coefficients d'hétérodiffusion du soufre n'est pas rectiligne entre 800 °C et la température de fusion du métal. On peut donc envisager l'existence d'un deuxième mécanisme qui se superposerait au mécanisme monolacunaire.

Le tracé d'Arrhénius des coefficients d'hétérodiffusion du soufre est rectiligne entre 800 °C et la température de fusion. La diffusion se fait donc par un mécanisme unique dans ce domaine de température, et le coefficient de diffusion est donné par

$D = 23 \exp - 49\ 500/RT$.

La comparaison des deux systèmes nous amène donc à admettre qu'une contribution des bilacunes à l'hétérodiffusion est sensible pour l'argent. Par contre, dans le cas du cuivre, la contribution des bilacunes semble être très réduite.

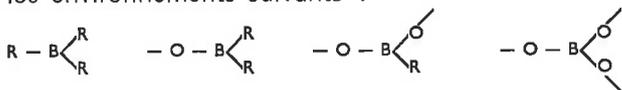
(Laboratoire de métallurgie, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13013 Marseille)

93. *Mise en évidence d'un équilibre entre les trialcoylbore et leurs produits d'oxydation,*
par MM. G. Cros, J. P. Laurent et J. P. Costes

Le regain d'intérêt apporté, ces dernières années à l'étude des réactions d'oxydation des alcoylbore, provient du fait qu'elles semblent faire intervenir des processus homolytiques, mettant en jeu des radicaux libres et qu'elles trouvent de nombreuses applications en synthèse.

L'extrême affinité des trialcoylbore pour l'oxygène rend très difficile leur purification. La spectrographie R.M.N. des noyaux ¹¹B nous a permis de constater que la méthode classique de préparation des trialcoylbore consistant à faire réagir le réactif de Grignard sur l'éthérate de trifluorure de bore ne conduisait à des produits purs qu'en procédant à un

dégazage rigoureux des réactifs. Dans le cas contraire les spectres de la phase éthérée présentent quatre signaux, caractéristiques de noyaux ^{11}B possédant, respectivement, les environnements suivants :



L'impossibilité de séparer ces quatre espèces par distillation fractionnée semble impliquer : soit la présence de complexes attribuables à la formation de liaisons du type, donneur-accepteur oxygène-bore ; soit l'existence d'équilibres.

Cette dernière hypothèse a pu être vérifiée. Les phénomènes de redistribution entre le groupement monofonctionnel alcoyl-R et le groupement difonctionnel $-\text{O}-$, étudiés sur des mélanges $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{BR}_3$ conduisent à des équilibres entre les quatre motifs ci-dessus, et à des spectres de R.M.N. ^{11}B présentant les mêmes signaux que ceux observés sur les spectres de la phase éthérée réactionnelle, contenant de l'oxygène dissous.

(Université Paul-Sabatier, Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 160, 38, rue des Trente-six-Ponts, 31-Toulouse)

94. *Sur une nouvelle famille d'oxyfluorés du P^{V} : les fluorophosphates alcalins. Dimensions et configurations de l'ion PO_3F^{2-} .*
par MM. J. Durand, W. Granier, L. Cot, C. Avinens et M. Maurin

Dans le cadre d'une étude systématique des composés oxyfluorés du phosphore (V), les résultats d'un travail d'ensemble sur de nouveaux fluorophosphates simples et doubles de métaux alcalins sont présentés. Il s'agit des familles :

1° fluorophosphates simples, $\text{M}_2\text{PO}_3\text{F}$, de structure orthorhombique type Pnma ou Pna2₁.

2° fluorophosphates doubles, LiMPO_3F et NaMPO_3F , dont l'évolution structurale dépend de la taille du cation alcalin M. Les résultats sont discutés par comparaison avec les sels d'anions oxygénés (SO_4^{2-}) ou fluorés (BeF_4^{2-}). En effet les groupements SO_4^{2-} , BeF_4^{2-} et PO_3F^{2-} sont isoélectroniques et les rayons ioniques de S^{6+} , Be^{2+} et P^{5+} sont de l'ordre de 0,34 Å.

L'étude structurale de deux fluorophosphates alcalins nous permet de donner les dimensions de l'ion PO_3F^{2-} en présence ou en l'absence de liaison hydrogène.

(Laboratoire de chimie minérale C, E.R.A. 314 Chimie des matériaux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

95. *Contribution à l'étude structurale de CsICl_4 .*
par MM. J. P. Huvenne et P. Legrand

L'étude des spectres de vibration de solutions de tétrachloroiodate de césium dans le nitrobenzène, le nitrométhane et l'acétonitrile permet de mettre en évidence 6 raies de basse fréquence caractéristiques de l'ion ICl_4^- de symétrie D_{4h} ($\nu_1(\text{A}_{1g}) = 284 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2(\text{B}_{1g}) = 256 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(\text{B}_{2g}) = 127 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(\text{A}_{2u}) = 120 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_6(\text{E}_u) = 259 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_7(\text{E}_u) = 146 \text{ cm}^{-1}$).

Les trois fréquences actives uniquement en infrarouge ont été observées grâce à la technique interférométrique par transformée de Fourier.

La diffraction X sur monocristaux de CsICl_4 limitée aux méthodes de Laue et de Weissenberg montre qu'il cristallise dans le système orthorhombique ($a = 5,97 \text{ Å}$, $b = 12,53 \text{ Å}$, $c = 10,40 \text{ Å}$). L'indétermination qui subsiste entre les deux possibilités de groupes d'espace C_{2v}^{16} et D_{2h}^{17} est levée par spectroscopie Raman et un modèle de la maille est proposé.

(Université des Sciences et Techniques de Lille, Laboratoire de chimie minérale IC.8, B.P. 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq)

96. *Caractérisation des phénomènes d'interaction entre les spinelles $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$ ($0 \leq x < 1$) et les gaz partenaires: oxygène-éthylène,*
par MM. H. Baussart et J.-M. Leroy

La préparation et la caractérisation des propriétés physicochimiques des spinelles $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_{2+x}\text{O}_4$ ($0 \leq x < 1$) ont fait l'objet de la première partie du travail.

L'activité catalytique de ces spinelles est déterminée pour la réaction test d'oxydation de l'éthylène et par la technique du microréacteur pulsé chromatographique. L'évolution de l'activité, en fonction du rapport Ni/Co des échantillons, nécessite de distinguer les catalyseurs dont la valeur de x est inférieure à 0,8 et ceux correspondant à $x > 0,8$. Pour tenter d'élucider ce phénomène nous avons examiné, à l'aide de la microthermogravimétrie, des mesures de conductibilité électrique et de la spectroscopie infrarouge, l'interaction des gaz partenaires : oxygène-éthylène avec chaque type de catalyseurs.

Nous proposons un mécanisme red-ox pour l'oxydation de l'éthylène en présence de spinelles faiblement substitués ($x > 0,8$). Une corrélation, en fonction du degré de substitution, est établie entre l'activité catalytique et la réductibilité de ces composés.

Par contre les études réalisées sur les spinelles riches en nickel ($x < 0,8$) montrent le rôle particulier de leur interaction avec l'oxygène. Pour ces spécimens le domaine de température de la réaction catalytique correspond à la zone de transition ferrimagnétisme-paramagnétisme. Les forces d'origine magnétique influencent l'interaction oxygène-solide. Cette hypothèse semble confirmée par le fait qu'un simple mécanisme red-ox ne peut, à lui seul, rendre compte des résultats observés.

(Laboratoire de catalyse et physicochimie des solides, École Nationale Supérieure de Chimie de Lille, B.P. 40, 59650 Villeneuve-d'Ascq)

97. *Effet Jahn-Teller coopératif dans le système $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{Mn}_2\text{SnO}_4$.*
par MM. M. Noguès et P. Poix

Le manganèse, à l'état d'oxydation + 3, est susceptible d'induire, par effet Jahn-Teller coopératif, une déformation de la maille cristalline dans les oxydes mixtes à structure cubique type spinelle.

La synthèse de la solution solide $t \text{Mn}_3\text{O}_4 + (1 - t) \text{Mn}_2\text{SnO}_4$ a mis en évidence un domaine de phases à structure quadratique type haussmanite pour $t \geq 0,40$, un domaine de phases à structure cubique type spinelle pour $t < 0,30$, un domaine biphasé « spinelle-haussmanite » pour $0,30 < t < 0,40$. L'étude cristallographique montre que le passage entre les structures spinelle et haussmanite est discontinu, la déformation macroscopique de la maille est directement liée à la déformation microscopique de l'octaèdre d'oxygène, et que l'effet Jahn-Teller coopératif prend naissance dès que quarante pour cent des sites octaédriques sont occupés par du manganèse à l'état d'oxydation + 3.

(Laboratoire de chimie minérale, E.R. 83 du C.N.R.S., Bâtiment 420, Université de Paris XI, Centre d'Orsay, 91405)

98. *Influence du gallium sur les déformations cristallographiques de GeCr_3N et GeMn_3N .*
par MM. M. Nardin, G. Lorthioir, M. Barberon, R. Madar, Mme E. Fruchart et M. R. Fruchart

L'étude des pérowskites au manganèse MMn_3N et au chrome MCr_3N montre que les déformations cristallographiques interviennent lorsque le caractère de la liaison $\text{M} - \text{Mn}$ ou $\text{M} - \text{Cr}$ devient plus covalent. Alors que les pérowskites GaMn_3N et GaCr_3N sont cubiques, les pérowskites GeMn_3N et GeCr_3N sont quadratiques,

respectivement de type T_4 (maille $a\sqrt{2}$, 2 C) et de type T_2 (maille $a\sqrt{2}$, C).

Nous avons étudié l'évolution des déformations dans la solution solide $GaCr_3N - GeCr_3N$, évolution que nous comparons à celle de la solution solide $GaMn_3N - GeMn_3N$ déjà étudiée.

(Centre d'Études de Chimie Métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, 94400 Vitry-sur-Seine)

99. *Cinétique de la décomposition du carbonate d'argent par MM. R. Bardel et M. Soustelle*

On étudie la cinétique de la réaction de décomposition du carbonate d'argent, suivant : $Ag_2CO_3 \rightarrow Ag_2O + CO_2$, par thermogravimétrie et microcalorimétrie. Les produits solides initiaux et finaux sont caractérisés par radiocristallographie et spectroscopie d'absorption infrarouge. On montre expérimentalement que le régime de décomposition est quasi-stationnaire. Dans l'expression de la loi cinétique, les variables pression et température sont séparées. L'étude de l'influence de la pression de gaz carbonique sur la vitesse de la réaction met en évidence une action catalytique de ce gaz.

(École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 158 bis, cours Fauriel, 42 Saint-Étienne)

100. *Étude par spectroscopie de vibration des hexahydroxodialuminate et digallate de potassium, par MM. J. Haladjian * et J. Rozière ***

L'étude des spectres infrarouges et Raman de $KAlO_2 \cdot 1,5H_2O$ ainsi que de son homologue deutérié $KAlO_2 \cdot 1,5D_2O$ (ou plutôt partiellement deutérié), confirme les résultats de radiocristallographie de Johansson (*Acta Chem. scand.*, 1966, 20, 505) : elle permet d'établir la présence de motifs $[Al_2O(OH)_6]^{2-}$ constitués par deux tétraèdres AlO_4 accolés par un sommet. Aucune différence notable entre les quatre liaisons Al—O n'a pu être mise en évidence. À l'intérieur d'un même motif, l'absence de couplage intertétraèdres a facilité l'étude des vibrations des groupes AlO_3 . L'apparition de trois composantes $\nu(OH)$ bien distinctes dans le spectre du cristal partiellement deutérié, permet de différencier trois liaisons O—H, dont deux seraient engagées dans des liaisons hydrogène de force inégale entre motifs $[Al_2O(OH)_6]^{2-}$ voisins. L'étude des spectres infrarouges et Raman de $KGaO_2 \cdot 1,5H_2O$, ainsi que de son homologue deutérié, montre la très grande analogie de ce sel avec le précédent : la similitude des spectres permet d'admettre une isotypie entre dialuminate $K_2[Al_2O(OH)_6]$ et digallate de potassium $K_2[Ga_2O(OH)_6]$. La principale différence observée se réduit à une diminution des fréquences $\nu(OH)$ et une augmentation des fréquences $\delta(OH)$ lorsqu'on substitue le gallium à l'aluminium : cet effet est attribué à l'électronégativité plus élevée du gallium par rapport à celle de l'aluminium.

(* Laboratoire de chimie et électrochimie des complexes, Université de Provence, place Victor-Hugo, 13331 Marseille Cédex 3, et ** Laboratoire des acides minéraux, L.A. au C.N.R.S. n° 79, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

101. *Étude de quelques sels de néodyme de polyacides organiques à l'état solide par les méthodes optiques, par Mme O. K. Mouné et M. P. Caro*

Les polyacides organiques comme par exemple l'E.D.T.A. sont couramment utilisés pour complexer les terres rares lors des opérations de séparation par échanges d'ions. Certains de ces sels comme les oxalates sont très

insolubles. Ces composés ont des structures complexes assez mal connues où les molécules d'eau jouent un grand rôle comme coordinats primaires des terres rares. En général la coordination est élevée (10). Nous avons relevé le spectre d'absorption électronique des transitions aux niveaux excités de la configuration $4f^9$ pour les sels de néodyme de l'acide hydrazinodiacétique, $H[Nd(COO-CH_2-NH-NH-CH_2-COO)_2]3H_2O$, de l'E.D.T.A.,

$H[Nd(COO-CH_2)_2-N-CH_2-CH_2-N-(CH_2-COO)_2]5H_2O$, et de l'acide oxalique $Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$.

Les spectres ont été obtenus à la température ordinaire, à celle de l'azote liquide et à celle de l'hélium liquide. La transition unique au niveau $^2P_{1/2}$ montre qu'il n'y a qu'un seul site cristallographique pour le néodyme. Les composés se placent tout à fait à l'extrémité bleue (ionique) de la série néphélauxétique. Les niveaux d'énergie théoriques obtenus par le calcul des paramètres de Racah et de la constante de couplage spin-orbite sont en excellent accord avec les niveaux expérimentaux. Les paramètres de Racah ont des valeurs plus élevées que pour les composés (oxydes) correspondant à l'extrémité rouge (covalente) de la série néphélauxétique, mais la constante de couplage spin-orbite semble plus faible.

La situation de la terre rare dans les composés organiques à haute coordination est par conséquent beaucoup plus proche de celle de l'ion libre. Ceci indique des recouvrements plus faibles des orbitales des coordinats et des orbitales $4f$: les coordinats sont situés à des distances de l'ordre de 2,60 Å du néodyme. Les intensités respectives des transitions sont également modifiées, notamment celles qui correspondent à un changement du moment total de spin en couplage LS, par contre, l'ordre de grandeur énergétique des décompositions des niveaux $^{25+1}L_J$ liées au « champ cristallin » est sensiblement le même.

(Laboratoire des terres rares du C.N.R.S., 92-Bellevue)

102. *Oxydation de fibres de carbone par l'oxygène et le dioxyde de carbone, par M. F. Molleyre et Mme M. Bastick*

Le comportement des carbones vis-à-vis de l'oxygène et du dioxyde de carbone dépend dans une large mesure de la nature des échantillons; aussi nous a-t-il semblé intéressant d'étudier celui des fibres de carbone. En effet, ce matériau nouveau est utilisé sous forme de composite : l'adhésion entre la matrice et la fibre joue un rôle fondamental et dépend directement de l'étendue de la surface, de la rugosité et de la présence de groupes fonctionnels superficiels. Par ailleurs, il est essentiel de conserver les propriétés mécaniques des fibres au cours des traitements auxquels elles sont susceptibles d'être soumises.

L'étude est conduite sur des échantillons d'origine polyacrylonitrrique AC et AG traités respectivement à 1 100 et 2 500 °C et sur des fibres ex-cellulosiques VSC traitées à 1 000 °C. On étudie simultanément les variations de la vitesse de réaction, de l'aire des surfaces accessibles au krypton et à l'azote, des densités dans l'hélium et dans le mercure. Les fibres à différents degrés d'oxydation sont également examinées par microscopie électronique à balayage.

Des différences notables apparaissent dans le comportement des deux types de fibres. Pour la fibre VSC, la surface initialement étendue ($250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) augmente encore durant la gazéification tant par l'oxygène que par le dioxyde de carbone; la réaction se développe à l'intérieur du matériau. Pour les fibres à haut module AC et AG les surfaces initiales sont faibles (0,34 et

0,27 m².g⁻¹) elles augmentent par la suite; l'ensemble des résultats obtenus montrent que l'oxydation s'effectue à la périphérie de la fibre sur une faible épaisseur ce qui est compatible avec la structure déduite par Ruland de l'étude aux rayons X. On compare et on interprète les résultats obtenus avec l'oxygène et le dioxyde de carbone.

(Laboratoire de physicochimie industrielle, E.N.S.I.C., 1, rue Grandville, 54042 Nancy Cédex)

103. *Sur les propriétés catalytiques des phosphates. Les phosphates de calcium-nickel. Recherche des phases actives en déshydrogénation,*
par MM. J. P. Bourgeois * et M. Lenzy **

Les coprécipités de phosphate de calcium et nickel, soumis à un traitement thermique, sont des catalyseurs de déshydrogénation particulièrement actifs et sélectifs. Pour préciser l'origine de cette activité et identifier les phases actives, des catalyseurs de rapport calcium-nickel différent ont été préparés et testés lors de la déshydrogénation de l'isopropanol en examinant parallèlement les modifications structurales.

La réaction est d'ordre zéro par rapport à l'alcool et l'activité catalytique décroît avec le temps.

Une solution solide apparaît dans le domaine des faibles teneurs en nickel et l'activité augmente alors avec le taux en nickel. Au-delà de la limite de solubilité de Ni²⁺ dans le phosphate tricalcique, cette activité décroît très sensiblement. L'étude permet de confirmer le rôle des ions nickel dans la déshydrogénation et celui du réseau du phosphate tricalcique dans la stabilité du catalyseur.

(* Laboratoire de chimie, École des Mines de Paris, 60, boulevard Saint-Michel, 75272 Paris Cédex 06 et ** École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, 118, route de Narbonne, 31-Toulouse)

104. *Étude par spectrographie de R.M.N. du ¹H et du ¹⁹F de complexes du titane IV avec des β-dicétones et des β-cétoesters,*
par MM. R. Combarieu, M. Coutureau et Mme D. Gervais

Nous avons préparé des composés de formule TiX₂(AA)₂, TiXX'(AA)₂, TiX₂(AB)₂ et TiXX'(AB)₂ où X et X' = Cl, F, OR.

AA est un groupement chélatant symétrique tel que l'acétylacétonato (AcAc).

AB est un groupement chélatant non symétrique d'une β-dicétoène tel que le pyvaloylacétonato (dhd) ou d'un β-cétoester tel que le méthylacétoacétato (MeAc).

Les mesures des déplacements chimiques du fluor lié au titane et des protons appartenant soit aux cycles soit au groupement alcoxy fixé au titane (complétées par des mesures des fréquences I.R. de vibrations des différentes liaisons), permettent de suivre l'évolution de la délocalisation des électrons π dans ces molécules.

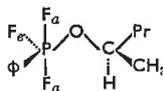
En outre, lorsque le cycle n'est pas symétrique, le nombre d'isomères et leur pourcentage relatif peuvent être déterminés et le mécanisme d'isomérisation discuté.

(Laboratoire de chimie de coordination, associé au C.N.R.S. n° 160, Université Paul-Sabatier, 38, rue des Trente-six-Ponts, 31078 Toulouse Cédex)

105. *Diastéréotopie des atomes de fluor axiaux dans certains fluorophosphoranes,*
par MM. D. U. Robert, J. Costa et J. G. Riess

Les atomes de fluor occupant les positions axiales dans les fluorophosphoranes du type RPF₃XR' (R = alkyle ou aryle; X = O, S ou NR'') sont diastéréotopes. Ils deviennent inéquivalents en R.M.N. lorsque R' est

asymétrique, comme par exemple dans le composé :

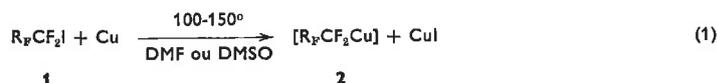


Nous avons pu mettre ce phénomène en évidence dans un certain nombre d'alcoxytrifluorophosphoranes pour R = CH₃ ou C₆H₅ et R' = CH(CH₃)CH₂CH₃, CH(CH₃)CH₂CH₂CH₃, CH(CH₂Cl)C₄H₉, bornyle, etc. L'hypothèse selon laquelle le dédoublement observé pour les signaux des fluors axiaux pourrait provenir d'un ralentissement de la rotation autour de la liaison P—O a été écartée. En effet ce dédoublement est indépendant de la température entre -100° et -30°, température à laquelle la pseudorotation des liaisons autour de l'atome de phosphore pentacoordiné devient observable. L'effet disparaît lorsque le groupe alcoxy n'est plus asymétrique (par exemple pour R' = isopropyle, 3-pentyle, cyclohexyle) ou dans les composés du type R₂PF₂OR' (par exemple (C₆H₅)₂PF₂Osec - Bu).

(Laboratoire de chimie minérale, Institut de Mathématiques et de Sciences Physiques, Parc Valrose, Nice)

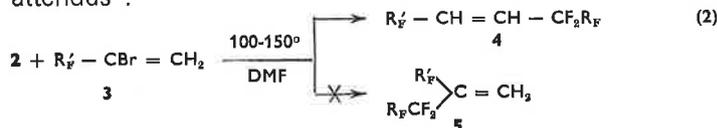
106. *Action des perfluoroalkylcuivreux sur quelques systèmes insaturés,*
par MM. M. Le Blanc, G. Santini, F. Jeanneaux, J. Guion et J. G. Riess

Les dérivés perfluoroalkylés du cuivre (I) **2**, préparés *in situ* à partir des iodo-1 perfluoroalcanes **1**, selon :



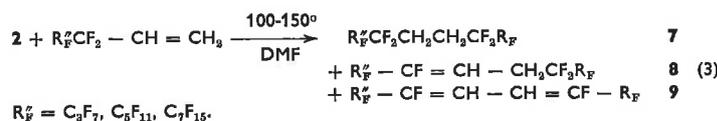
avec R_F = C₃F₇, C₆F₁₁, C₇F₁₅.

réagissent sur les bromures vinyliques à chaînes perfluorées de type **3** pour donner les bis(perfluoroalkyl)-1,2 éthylènes **4**, et non les dérivés *gem*-disubstitués **5** attendus :



R'_F = C₄F₉, C₆F₁₃, C₈F₁₇.

Les dérivés perfluoroalkylés du cuivre (I) réagissent par ailleurs sur les perfluoroalkyléthylènes **6**, pour donner les composés **7**, **8** et **9** :



R'_F = C₃F₇, C₆F₁₁, C₇F₁₅.

Le diène **8**, qui présente le motif original —CF = CH — CH = CF—, a pu être obtenu de façon prépondérante (50 à 70 % en produits isolés) dans des conditions expérimentales précises.

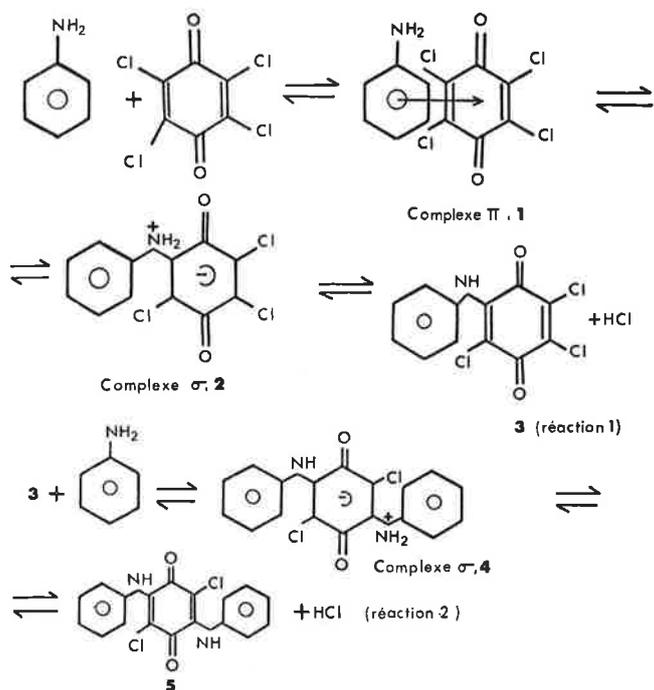
Le mécanisme de ces réactions sera discuté.

(Laboratoires de chimie minérale et de chimie physique, Institut de Mathématiques et de Sciences Physiques, Parc Valrose, Nice)

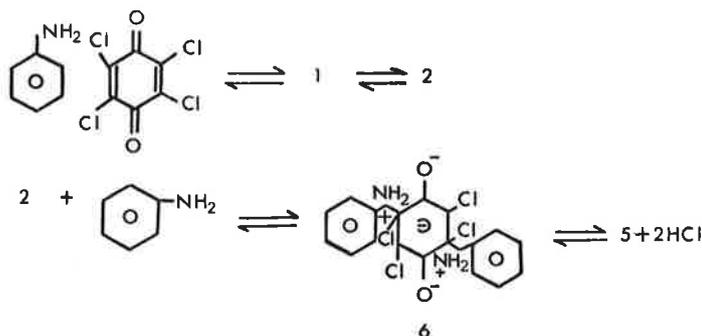
107. *Cinétique de la réaction de l'aniline avec le p-chloranile (1),*
par Mlle F. Haurez (2) et M. J.-J. Tondeur

Des travaux antérieurs (3, 4) laissent prévoir que la réaction de l'aniline avec le *p*-chloranile est initiée par

une complexation donneur-accepteur, et procède selon l'un ou l'autre des mécanismes suivants :
Mécanisme a.



Mécanisme b.



L'étude de cette réaction par conductométrie dans le méthanol redistillé et par pH-métrie dans le mélange réactionnel méthanolique dilué à l'eau permet d'obtenir, à quatre températures différentes (10, 25, 35 et 45 °C) des courbes cinétiques qui obéissent à l'équation cinétique intégrée d'ordre 2 réversible (5), correspondant à l'équation différentielle :

$$-\frac{d[\varphi\text{NH}_2]}{dt} = k_1 [\varphi\text{NH}_2]^2 - k_{-1} [\text{HCl}]^2,$$

cas particulier de l'équation cinétique d'ordre 2, les concentrations initiales en aniline et en *p*-chloranile étant égales. Ceci tend à montrer que, pendant les temps de réaction étudiés (150 mn) la réaction 1 est prédominante et que le mécanisme *a* doit être choisi. L'équation cinétique intégrée permet d'obtenir les valeurs des constantes k_1 et k_{-1} et de la constante d'équilibre, aux diverses températures, et de calculer les énergies d'activation E_1^\ddagger et E_{-1}^\ddagger , les entropies d'activation ΔS_1^\ddagger et ΔS_{-1}^\ddagger , et la chaleur de réaction.

Dans le N,N-diméthylformamide (DMF), on montre par spectrophotométrie visible à λ_{max} (2) = 540 nm que la réaction directe est bien du premier ordre par rapport à chacun des réactifs initiaux. Dans le DMF, où la solubilité du *p*-chloranile est élevée, on obtient également des résultats cinétiques par titrage potentiométrique du chlorure produit, après blocage de la réaction par dilution du milieu réactionnel à l'eau.

- (1) Partie de la thèse de doctorat de Mlle F. Haurez.
- (2) Boursier de doctorat de l'I.R.S.I.A.
- (3) T. Nogami, K. Yoshihara, H. Hosoya et S. Nagakura, *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 2670.
- (4) R. D. Srivastava et P. C. Varma, *Electrochim. Acta*, 1972, **17**, 2129.
- (5) Z. G. Szabo, dans *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 2, p. 44; Ed. Ch. Bamford et C. F. H. Tipper, Elsevier, Amsterdam, 1969.

(Université de Mons, Faculté des Sciences, 19, avenue Maistriau, B-7000 Mons, Belgique)

108. *Capacité d'adsorption des gels de silice vis-à-vis du benzène en phase liquide*, par M. J.-P. Goiffon, Mlle O. Hacini et M. L. Robert

On a étudié expérimentalement les quantités de benzène adsorbé en excès par sept gels de silice d'origine différente à partir de son mélange avec le cyclohexane. Selon l'origine des gels de silice, tous traités à 150 °C, la quantité de benzène adsorbé en excès par unité de surface du solide varie dans le rapport de 1 à 1,7. Ces gels de silice doivent donc présenter des différences de structure superficielle importantes, différences qui modifient profondément les quantités de benzène qui sont préférentiellement adsorbées à partir des mélanges benzène-cyclohexane.

(Faculté des Sciences d'Alger, Département chimie, 2, rue Didouche-Mourad, Alger)

Division de l'enseignement de la chimie

Conférences

2. *Recherche sur l'élaboration d'une nouvelle méthode pédagogique. Enseignement au niveau du premier cycle universitaire*, par Mme Blais, MM. Blondet, Castagna, Dumas, Fourré, Guérin et Gornel

La méthode proposée a été expérimentée durant deux années consécutives au niveau de chacune des deux années de premier cycle (PC₁ et PC₂), dans des conditions d'encadrement usuelles. L'objectif consiste à transmettre, en plus des connaissances et du savoir-faire à acquérir, une méthodologie (utilisation de la documentation en particulier) et encourager, en créant une situation pédagogique adaptée à cet effet, le développement d'attitudes jugées positives : autonomie, expression fréquente, travail en équipe, etc...

On définit, dans le cadre de cette méthode, le rôle de l'équipe d'enseignants (organisatrice d'une stratégie de l'enseignement et productrice du matériel pédagogique correspondant) et la fonction essentielle de chaque enseignant, animateur pédagogique. Cette conception s'oppose à l'image traditionnelle des tâches d'enseignement assurées dans l'individualisme par chaque enseignant et réduites, d'une part à la collecte et transmission orale d'informations (cours), d'autre part à la correction d'exercices (T.D.) et à la « surveillance » de travaux pratiques (T.P.).

(U.E.R. Sciences fondamentales et appliquées, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86-Poitiers)

5. *A propos d'un enseignement raisonné de chimie minérale systématique*, par M. J. Barbe

L'auteur rapporte et discute l'expérience d'un enseignement de chimie minérale qui ignore

délibérément l'aspect descriptif de cette discipline mais qui est, au contraire, basé sur le seul raisonnement. Cet enseignement comprend deux parties d'inégale longueur mais d'égale importance : un bref rappel dans lequel on examine tant les causes que les effets pratiques de quelques lois chimiques et physiques et par ailleurs une application systématique de ces réflexions à la classification périodique. Le but recherché est alors de permettre de déduire le comportement physico-chimique de chaque élément aussi bien que de comparer les différents éléments et corps simples et cela à partir de faits expérimentaux collectés sous forme de tableaux numériques.

(Laboratoire de chimie minérale, Faculté de Médecine, boulevard Jean-Moulin, 13-Marseille-5^e)

6. Ce que permettent les montages audio-visuels, par MM. A. Cornélis, J. Grandjean et P. Laszlo

Les montages audio-visuels, réalisés par le couplage synchronisé de vues fixes avec un commentaire sonore enregistré sur cassette, fournissent un appoint utile à tous les niveaux de l'enseignement. Lors des travaux pratiques, les explications de routine (sur le maniement d'un colorimètre, par exemple) peuvent être ainsi enregistrées une fois pour toutes. De la même manière, les expériences de cours peuvent être minutieusement préparées, photographiées à l'échelle adéquate, et nanties de l'indispensable commentaire. Les parties descriptives du cours sont plus attrayantes lorsqu'elles sont illustrées de diapositives en couleurs. Des montages audio-visuels ont également été conçus pour les travaux dirigés ou l'évaluation automatique des étudiants. Des exemples de ces différents registres d'utilisation seront présentés.

(Institut de Chimie, Université de Liège au Sart-Tilman par 4000 Liège 1, Belgique)

9. Représentations stéréoscopiques des orbitales atomiques pures et hybridées, par MM. J. H. Basso, D. Cabrol et C. Cachet

Dans l'enseignement de la chimie les étudiants sont confrontés en règle générale avec les fonctions d'ondes atomiques.

Leurs représentations planes et en particulier celles que l'on retrouve systématiquement dans les ouvrages pédagogiques depuis plus de trente ans présentent des difficultés cachées et faussent souvent les idées que le débutant peut se faire en la matière. L'expérience nous a montré que les courbes classiques de densités électroniques radiales et d'isodensité ont une signification souvent difficile à assimiler par l'étudiant. L'utilisation des ordinateurs et des appareils de tracé automatique permet d'atteindre une meilleure représentation des fonctions d'onde, notamment par des projections planes ponctuelles de la probabilité de présence de l'électron et par des projections isométriques des orbitales atomiques ou de leurs carrés. Pour illustrer ceci nous présenterons un ensemble de graphes relatifs aux orbitales atomiques pures et hybridées. Ces documents servent de support aux travaux dirigés que nous avons organisés.

La représentation isométrique donne une visualisation nette des orbitales atomiques ; cependant, elle n'est qu'un élément complémentaire des autres formes de représentation. Son originalité tient dans l'impression très nette de relief qu'elle donne, ce qui permet de pouvoir mieux saisir les éléments de symétrie des orbitales et la différenciation du signe des lobes.

Ces représentations plus concrètes apportent une aide efficace à l'étudiant et lui permettent de mieux assimiler l'atomistique moderne.

(Groupe de recherche pédagogique en chimie, U.E.R.-D.M., Université de Nice, Parc Valrose, 06034 Nice Cédex)

Les résumés des autres conférences ne nous sont pas parvenus.

Réunions

Section de Lyon

Séance du jeudi 10 mai 1973

Cette séance se tiendra, à 17 h 30, dans l'amphithéâtre Grignard de l'Université Claude-Bernard, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, à Villeurbanne. M. Sing (Université Brunel, Londres) présentera la conférence suivante :

The surface properties of some oxides and hydroxides.

Séance du jeudi 17 mai 1973

Au cours de cette séance qui se tiendra, à 16 h 30, dans l'amphithéâtre de chimie de l'I.N.S.A., 20, avenue Albert-Einstein, à Villeurbanne, M. J. Weill-Raynal (Centre de Recherche Roussel-Uclaf, Romainville) présentera une conférence intitulée :

Synthèse totale des stéroïdes et progrès thérapeutiques.

Section de Toulouse

Séance du vendredi 18 mai 1973

La réunion aura lieu à 17 heures dans un amphithéâtre de l'E.N.S.C.T., 118, route de Narbonne, à Toulouse. M. R. Ugo (Université de Milan) présentera une conférence sur les résultats de ses travaux actuels dans le domaine de la chimie de coordination et de la catalyse.

Communiqués S.C.F.

Division de chimie organique

Journées de chimie organique d'Orsay

Les Journées de chimie organique 1973 se tiendront dans les locaux de l'Université de Paris-Sud, à Orsay, le mercredi 19, le jeudi 20 et le vendredi 21 septembre. Six conférences et des séances de communications sont prévues.

Les communications seront groupées par thèmes afin de faciliter les contacts et discussions entre chercheurs d'une même spécialité. Les thèmes suivants sont proposés : *chimie organique théorique, chimie organique physique, mécanismes de réaction, synthèse générale, organométalliques, stéréochimie, produits naturels, chimie organique biologique, photochimie et chimie macromoléculaire.*

Les auteurs de communications sont priés d'indiquer sur la fiche de résumé à quel thème se rapporte, selon eux, le sujet du travail présenté.

Il est souhaitable que seuls des résultats originaux soient présentés et que lorsqu'un même laboratoire soumet plusieurs communications, un ordre de préséance soit proposé.

La durée des communications sera de l'ordre de 20 minutes, discussion comprise. Les textes (titre et résumé suffisamment explicite de 20 lignes dactylographiées) devront parvenir à M. J. C. Chottard, Secrétariat de la Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, avant le vendredi 22 juin, *délaï de rigueur*, et figurer sur des formulaires spéciaux disponibles au Secrétariat de la Société Chimique de France et aux Bureaux des Sections régionales. Un accusé de réception sera envoyé pour chaque demande, dans la seconde quinzaine de Juillet. Vous trouverez dans les prochains numéros de l'Actualité chimique les informations complémentaires et détails de l'organisation, ainsi que la fiche d'inscription à cette manifestation.

Division de chimie analytique

Journées d'électrochimie 1973

Pau, 7 au 9 novembre

En vue d'associer plus étroitement toutes les personnes s'intéressant à l'électrochimie, le Comité d'organisation des Journées d'Électrochimie Organique, la Société des Électriciens et Électroniciens, la Section française de la Société Internationale d'Électrochimie et la Division de chimie analytique de la Société Chimique de France proposent qu'une réunion commune soit organisée cette année.

Celle-ci, appelée « Journées d'Électrochimie 1973 » se déroulera à Pau les 7, 8 et 9 novembre.

Eu égard à ce regroupement, il serait souhaitable que tous les aspects de l'électrochimie (générale, organique, analytique, appliquée) soient représentés et, pour l'instant, aucun thème particulier n'est privilégié.

Nos amis des pays voisins, membres de la S.I.E., désireux de participer à cette réunion en langue française, sont cordialement invités et nous espérons qu'ils seront nombreux (malgré l'éloignement géographique) comme l'an dernier à Grenoble.

Pour nous aider à organiser ces Journées, nous vous prions de bien vouloir nous retourner *avant le 20 juin* le questionnaire que vous trouverez à la fin de ce fascicule (page 109).

Une modeste contribution (50 à 70 F) sera demandée aux participants.

Le programme définitif de ces Journées paraîtra en septembre, accompagné d'un formulaire d'inscription. Toute correspondance concernant ces Journées doit être adressée à : Journées d'Électrochimie 1973, M. J. Bonastre, Faculté des Sciences Exactes, Boîte postale 290, 64016 Pau.

Nouveaux membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Accary Armand, assistant (MM. Huet et Ducret).
Aubineau Claude, chargé de recherches (MM. Audebert et Siguchi).
Babouïène Michel (MM. Sturtz et Lavielle).
Mme Bonnin Martine, chimiste (MM. Cariou et Bigot).
Mlle Boulay Nicole, maître assistant (MM. Dizabo et Roch).
MM. Bourgeois Jean-Paul, ingénieur (M. Bouille et Mme Dorémieux-Morin).
Breda Antoine (MM. Michel et Pannetier).
Cabut (MM. Michel et Pannetier).
Castelli Francis, docteur ès sciences (MM. Michel et Pannetier).
Croissant Pierre (MM. Michel et Pannetier).
Dechenaux (MM. Michel et Pannetier).
Dieudonné (MM. Michel et Pannetier).
Dubois Bernard, assistant (MM. Heubel et Vandorpe).
Foct Jacques, maître-assistant (MM. Aubry et Faivre).
Gangneux Philippe (MM. Michel et Pannetier).
Gassend Roger, chercheur (MM. Maire et Ducret).
Gouzerh Pierre, maître-assistant (MM. Souchay et Bigorgne).
Granger Robert, maître-assistant (MM. Montheard et Vergnaud).
Gurtner (MM. Michel et Pannetier).
Hardouin (MM. Michel et Pannetier).
Karmazsin Étienne, assistant (MM. Murat et Charbonnier).

Lanzarone Roland (MM. Michel et Pannetier).
Lebugle Albert (MM. Montel et Bonel).
Lecuire Jean-Marie, assistant (MM. Malaprade et Évrard).
Legal Jean-Claude, ingénieur (MM. Boullé et Dorémieux).
Lemerle Jean, maître-assistant (MM. Souchay et Lefebvre).
Marchand Jean, maître ès sciences (MM. Winternitz et Fonzes).
Mlle Marmier Danielle, assistant (MM. Texier et Guenzet).
M. Marzio Gilles (MM. Michel et Pannetier).
Mme Mascherpa Daisy, assistant (MM. Potier et Maurin).
MM. Monjoint Pierre, assistant (MM. Lalot et Vilkas).
Moret Jacques, maître-assistant (MM. Maurin et Cot).
Morvan Jean-Marcel, assistant (MM. Kerfanto et Brault).
Muscat Pierre (MM. Michel et Pannetier).
Payard Marc, assistant (MM. Tronche et Couquelet).
Pedroso-Muller Enrique, chercheur (MM. Michel et Pannetier).
Pereillo Jean-Marie (MM. Bouchet et Elguero).
Peronin (MM. Michel et Pannetier).
Pigasse (MM. Michel et Pannetier).
Sauvage Jean-Pierre (MM. Kintzinger et Lehn).
Tarradellas Joseph (MM. Bonnetain et Caillet).
Tariot Pierre (MM. Michel et Pannetier).
Tong (MM. Michel et Pannetier).
Torres Liberto, maître-assistant (MM. Voigt et Mathieu).
Touratier Philippe (MM. Michel et Pannetier).
Vinh Charles (MM. Michel et Pannetier).
Yanagida Akino (MM. Rumpf et Gansser).

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.

Souffleur de verre, 18 ans expérience chimie (privé), plus 4 ans électrotechnique (privé), plus 14 ans travail partiel lab. de chim. org. univ., cherche travail temps partiel, 2 samedis par mois, dans lab. univ. chimie ou physique. univ. Paris, V, VI, VII ou XI. Écrire à M. J. Hamel, 56 résidence « Les Cendrennes », 91, Saint-Germain-les-Arpajon. Tél. 490.24.11.

A vendre :
Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences, Sections C et D, 1970 et 1971 (reliées, neuves).
Collection complète de l'Encyclopedia of Chemical Technology (2^e édition) de Kirck-Othmer.
Chemical Abstracts :
1928 à 1972 inclus (vol. 22), relié jusqu'en 1971.
1956 vol. 50 Subject Index, Part 1 et 2 + Formula Index.
1957 vol. 51 Subject Index, Part 1 et 2 + Formula Index.
1966 vol. 64 n° 1 à 13 inclus, pas de tables.
1966 vol. 65 n° 1 seulement.

1967 vol. 67 n° 16 seulement.
1968 vol. 68 n° 2 seulement.
1970 vol. 72 n° 1 à 26, 1^{er} semestre complet sans tables.
Organic Chemistry Section :
1966 vol. 64 n° 1.
1966 vol. 65 n° 2 à 13 inclus, manque n° 1.
1967 vol. 66 n° 1, 2 et 3.
Applied Chemistry Section :
1966 vol. 64 n° 1.
1966 vol. 65 n° 2 à 13 inclus, manque n° 1.
Biochemistry Section :
1966 vol. 64 n° 1.
1966 vol. 65 n° 2 à 13 inclus, manque n° 1.
1967 vol. 66, n° 1, 2 et 3.
Écrire à Société Chimique de France n° 172.

Ing. chimiste E.N.S.C.P., 43 ans, cherche poste en synthèse org. dans Centre de recherches ou lab. d'application. Écrire Société Chimique n° 173.

Doct. en chimie, marié, libéré O.M., 27 a., dyn., allemand, notions anglais, 4 a. expér. labo., 2 stages labo. hosp. anal. méd., cherche situation dans indus. chim. ou pharm. Écrire Société Chimique n° 174.

J.F. 28 a., maîtrise chimie, doct. 3^e cycle chimie anal., cherche situation dans labo. de recherche ou dans industrie. Écrire Société Chimique n° 175.

Bulletin de la Société Chimique de France

Avril 1973

SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

BARBIER (M ^{me} M.-J.) et RAMEAU (J.-J.). Répertoire des électrodes de référence utilisables dans les solutions aqueuses, les solvants organiques et minéraux et les sels fondus. Qualités et critères d'utilisation (Mise au point)	1268
JACQUELOT (P.) et THOMAS (G.). Chromatographie en phase gazeuse des chélates métalliques (Mise au point)	1261
BAUER (D.) et BECK (J.-P.). Utilisation des hydrocarbures aromatiques alternés comme références de potentiel indépendantes du solvant	1252
BONNET (F.) et LEMAIRE (J.). Transitions non radiatives de l'oxyde de mésityle	1185
CALVES (J.-Y.) et GUERCHAI (J. E.). Étude stéréochimique par résonance magnétique nucléaire (¹⁹ F). Préparation d'un oxoperoxotrifluoroaotungstate (VI) (Note de Laboratoire)	1220
CALVES (J.-Y.) et GUERCHAI (J. E.). Étude stéréochimique par résonance magnétique nucléaire (¹⁹ F et ¹ H). Les <i>cis</i> -dioxo <i>trans</i> -difluoro <i>cis</i> - β -dicétonatotungstates (VI)	1222
CARCALY (C.), CHÉZEAU (N.), RIVET (J.) et FLAHAUT (J.). Description du système GeSe ₂ — Cu ₂ Se. Transition de phases du composé Cu ₆ GeSe ₆	1191
CUEILLERON (J.) et CRUIZIAT (B.). Préparation de bore de pureté élevée par réduction du chlorure de bore par l'hydrogène dans un plasma d'induction d'argon	1207
FRANGE (B.). Préparation et étude d'hétérocycles dérivés du dibora-2,4 diazaro-1,3 benzène et de borazines N-asymétriques. III	1216
GARCIA-FERNANDEZ (H.). Hétérocycles minéraux. IV. — Contribution à l'étude des nitrures de soufre, S ₄ N ₄ ; sélénium, Se ₄ N ₄ ; tellure, Te ₄ N ₄ et de leurs dérivés	1210
HALLE (J.-C.), TERRIER (F.) et SCHAAL (R.). Ionisation d'amines nitroaromatiques substituées dans les milieux mixtes eau-diméthylsulfoxyde. I. — Étude des polynitroarylamines	1225
HALLE (J.-C.), TERRIER (F.) et GABORIAUD (R.). Ionisation d'amines nitroaromatiques substituées dans les mélanges eau-DMSO. II. — Inversion des ionisations protoniques des acides trinitro-2,4,6 diphenylamine carboxyliques-4' et -3'	1231
HUBERT-PFALZGRAF (L. G.) et RIESS (J. G.). Les complexes des alcoxydes de niobium (V) et de tantale (V). II. — Dynamique moléculaire	1201
LAMPRECHT (I.) et SCHAARSCHMIDT (B.). Dispositif favorisant l'agitation sous pression dans un microcalorimètre E. Calvet	1200
REVEL (M.) et NAVECH (J.). Hétérocycles contenant du phosphore. XVI. — Calcul de l'angle de torsion de la liaison C ₄ — C ₅ dans des séries de dioxa-, diaza- et dithiaphospholanes-1,3,2	1195
RINAUDO (M ^{me} M.) et LOISELEUR (B.). Fixation des cations monovalents et bivalents par les polyanions. Influence de la densité de charge	1241
THOMAS (R.). Transformations des solutions aqueuses d'iodure de cadmium irradiées par les ultrasons (Note de Laboratoire)	1209
THOZET (H.) et LAMOTTE (A.). Influence de l'adsorbant en chromatographie d'adsorption sur couches minces. Application à la chromatographie des organophosphorés sur silice	1245
VERBAERE (A.) et TOURNOUX (M.). Contribution à l'étude des titanates de métaux monovalents. Étude structurale de Tl ₂ Ti ₄ O ₆	1237

SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE

ALTMAN (J.) et JULIA (M.). La réaction de Mannich de la pargyline avec des amino-acides	1427	GESSON (J. P.), JACQUESY (J. C.) et JACQUESY (R.). Réactions en milieux hyperacides. VI. — Isomérisation phénol-diénone et déshydrogénation sélective en série stéroïde	1433
ARRIAU (J.), CAMPILLO (J. P.) et DESCHAMPS (J.). Étude par les méthodes semi-empiriques de la chimie théorique des produits d'addition de la phénylhydrazine sur les composés β -carbonylés. I. — Équilibre tautomère	1398	GOCMEN (M.), SOUSSAN (G.) et FRÉON (P.). Action des organocadmiers sur les aldéhydes α,β -éthyléniques : étude de la compétition des réactions d'additions 1,2 et 1,4	1310
ARRIAU (J.), CAMPILLO (J. P.) et DESCHAMPS (J.). Étude par les méthodes semi-empiriques de la chimie théorique des produits d'addition de la phénylhydrazine sur les composés β -carbonylés. II. — Structures électroniques et spectres d'absorption	1403	GORGUES (A.). Hydratation d'acides aryldiacétyléniques conjugués en aryl-6 hydroxy-4 pyrones-2	1293
AUFAUVRE (Y.), VERNY (M.) et VESSIÈRE (R.). Réduction par les ions thiolates des halogénures et sulfures α -esters. III. — Séries α -halogéno acétylacétique et phénylacétique	1373	GUILLERM-DRON (D.), CAPMAU (M. L.) et CHODKIEWICZ (W.). Variation du cours stérique de l'addition d'organométalliques, principalement acétyléniques, à des cétones α -méthoxylées	1417
BASSO (J. H.), CABROL (D.) et LUFT (R.). Recherches sur les composés éthyléniques. III. — Détermination des densités électroniques globales par les méthodes CNDO/II et Pariser et Parr $\sigma - \pi$	1338	JOULAIN (D.) et ROUESSAC (F.). Dérivés du bicyclo[4.1.1] octane. I. — Action du dichlorocarbène sur l' α -pinène, l'orthodène, l'apopipène et les <i>cis</i> - et <i>trans</i> - δ -pinènes	1428
BASSO (J. H.), CABROL (D.) et LUFT (R.). Recherches sur les composés éthyléniques. IV. — Utilisation des densités électroniques globales pour le calcul des grandeurs physico-chimiques et comparaison avec les valeurs expérimentales dans le cas des α -étones	1342	JULIA (M.), BAGOT (J.) et SIFFERT (O.). Sur une nouvelle voie d'accès aux tryptamines	1424
BELLY (A.), PETRUS (C.) et PETRUS (F.). Recherches dans la série des azoles. Quaternarisation des isoxazolines-2. Synthèse et étude spectrale des sels d'isoxazolinium-2	1390	LARCHEVEQUE (M.) et CUVIGNY (T.). Réduction de composés carbonylés par les métaux alcalins dissous dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT)	1445
BELLY (A.), PETRUS (F.) et VERDUCCI (J.). Recherches dans la série des azoles. Mécanisme de l'action de l'hydroxylamine sur l'oxyde de mésytilite	1395	LE GOALLER (R.) et PIERRE (J.-L.). Une synthèse nouvelle des cyclopropanols (Lettre à la rédaction)	1531
BRUNEL (D.), CASADEVALL (A.), CASADEVALL (E.) et LARGEAU (C.). Conformation et réactivité de dérivés (4.n.0)bicycliques à jonction <i>trans</i> . XVIII. — Mécanisme des réactions d'élimination des tosylates des décalols-2 <i>trans</i> épimères : stéréochimie et cinétique	1325	LORNE (R.) et JULIA (S.). Réactions de l'hydroxy- β Δ^4 -cholestène-4 et de ses esters avec les acides hypobromeux et hypochloreux	1357
CHOAY (P.), MONNERET (C.) et KHUONG-HUU (Q.). Alcaloïdes stéroïdiques. CLVI (1). — Préparation d'iodo-18 stéroïdes et leur utilisation dans la synthèse de l'holantogénine. Synthèse stéréospécifique des oxirannes 18, (20 R) et 18, (20 S) stéroïdiques	1456	MAIGNAN (C.) et ROUESSAC (F.). Une voie d'accès aux alcoyl-3 méthyl-4 cyclopentanediones-1,2 ou cyclohexanediones-1,2	1454
DANG QUOC QUAN et BERNADOU (J.). Sur la préparation et l'identification structurale des α -hydroxyiminocétones aliphatiques en C_6 de type monoisonitrosoacétone (MINA) et diacétylmonoxime (DAM)	1452	MAILLARD (B.), CAZAUX (M.) et LALANDE (R.). Additions radicalaires. XI. — Additions de dioxolanes au β -pinène	1368
DESCOTES (G.), LEGRAND-BERLEBACH (M ^{me} P.) et SABADIE (J.). Hydrogénation catalytique des alkyl-2 biphényles. Étude de leur réactivité comparée	1517	MAMLOK (L.) et LACOMBE (L.). Étude par RMN d'énantiomères en milieu chiral. Acides méthylcyclohexylidène acétiques racémiques- α -naphtyléthylamine chirale	1524
DUHAMEL (P.), DUHAMEL (L.) et VALNOT (J.-Y.). Bromation des aldéhydes en présence de quantités catalytiques de dioxanne (Note de Laboratoire)	1465	MARTIN (R.) et COTON (G.). Études sur la réaction de Fries. VIII. — Transposition des propionates de phényle, de crésyles et de xylényles	1438
EL GAÏED (M.) et BESSIÈRE-CHRÉTIEN (Y.). Réduction par le lithium dissous dans l'ammoniac liquide de cétones α -cyclopropaniques dérivées de terpènes	1351	MARTIN (R.) et COTON (G.). Études sur la réaction de Fries. IX. — Transposition des propionate et benzoate de tertio-butyl-4 phényles	1442
ELKIK (E.) et FRANCESCH (C.). Condensation de Darzens entre aldéhydes benzoïques et fluoracétate d'éthyle. I. — Configuration des fluorhydrines intermédiaires	1277	METZNER (P.) et VIALLE (J.). Composés organiques sulfurés XXXVIII. — Thiocétones α,β -éthyléniques : énethiolisation, réaction de Diels-Alder	1317
ELKIK (E.) et FRANCESCH (C.). Condensation de Darzens entre aldéhydes benzoïques et fluoracétate d'éthyle. II. — Aldéhydes <i>p</i> -substitués, mécanisme de la réaction	1281	MOISE (C.) et MUGNIER (Y.). Recherches dans la série des métalloènes. XXVI. — Ferrocènes asymétriques et pseudo-asymétriques au départ du ferrocène dicarbaldéhyde-1,2 et du diacétyl-1,2 ferrocène	1382
FOUCAUD (A.) et CORRE (É.). Préparation de cyclopropanes substitués par action d'un dioxaphospholène-1,3,2 sur quelques oléfines électrophiles	1514	MUZART (J.) et PETE (J.-P.). Préparation et détermination de la stéréochimie d' α -époxycétones spiranniques	1376
GANGNEUX (P.) et MARÉCHAL (E.). Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. I. — Synthèse et étude de monomères colorants utilisables en polycondensation	1466	PINAZZI (P.), MÉNIL (A.) et PLEURDEAU (A.). Synthèse de molécules modèles de polycaldiènes ω -chloroformiates. Réactions sur les alcaloïdes du quinquina	1345
GANGNEUX (P.) et MARÉCHAL (E.). Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. II. — Copolycondensation de divers monomères colorants	1483	RIGAUDY (J.), RABAUD (M.) et AHOND (M.). Études sur les amino-9 anthracènes. VI. — Mode d'obtention et réactivité du tétrafluoroborate de nitro-10 anthracène-diazonium-9	1305
GAUTHERON (B.) et BROUSSIER (R.). Recherches dans la série des métalloènes. XXVII. — Préparation d'isopropylferrocénocyclohexénone racémiques et d'alcools dérivés	1384	ROLIN (P.). Autocondensation des cyclanones catalysée par le sodium métallique. I. — Autocondensation de quelques cyclanones simples	1509
GELIN (R.), GELIN (S.) et DOLMAZON (R.). Acylation du morpholino-1 cyclohexène par des chlorures d'acides éthyléniques	1409	SERVOIN-SIDOINE (M ^{me} J.), MONTAIGNE-LÉPINE (M ^{me} M.) et SAINT-RUF (G.). Analogues méso-hétérocycliques du dihydro-9,10 anthracène. VI. — Comportement du thianthène dans les réactions de Friedel et Crafts; quelques dérivés de l'acétyl-2 thianthène et de l'amino-2 thianthène	1460
		THOMAS (J.). Étude de la réaction du diéthylmagnésium vis-à-vis des bases de Schiff	1296
		THOMAS (J.). Étude sur le rôle des halogénures métalliques dans la réactivité des organométalliques vis-à-vis des bases de Schiff. Différence de réactivité entre le diéthylmagnésium et le Grignard correspondant	1300
		WAHL (H.), LE BRIS (M.-T.) et BERKOVITCH (D.). Sels quaternaires dérivés des méthyl-2 quinoxalines. I. — Préparation et réactions avec les agents minéraux basiques	1285
		WAHL (H.), LE BRIS (M.-T.) et BERKOVITCH (D.). Sels quaternaires dérivés des méthyl-2 quinoxalines. II. — Oxydation en quinoxalinophénazines	1289

Journées d'électrochimie 1973
Pau 7-9 novembre

Questionnaire *

Nom et prénom, M. Mme Mlle (en capitales)

Je participerai aux Journées d'Électrochimie 1973

Je ne présenterai pas de communication

Je propose communications (s) (durée : 20 mn)

..... exposé (s) de synthèse (durée : 40 mn)

Les personnes suivantes m'accompagneront comme participants

Très important (pour permettre l'établissement du programme)

Je joins à ce questionnaire un résumé dactylographié

100 à 150 mots pour les communications

150 à 200 mots pour les exposés de synthèse

La prochaine circulaire devra me parvenir à l'adresse suivante :

Le 1973

Signature :

* A retourner *avant le 20 juin 1973* à l'adresse suivante :



Journées d'électrochimie 1973
M. le Professeur Bonastre
Faculté des Sciences Exactes
Boîte postale 290
64016 Pau

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.

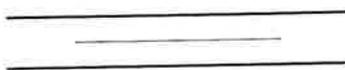
Partie réservée à la Société Chimique de France
(à ne pas remplir)

Ancienne adresse _____

Ancienne référence _____ Nouvelle référence _____

*A la suite du succès que Bruker a remporté
à Mesucora 73 où il fut le seul à présenter
en démonstration un spectromètre RMN
par transformation de Fourier, le*

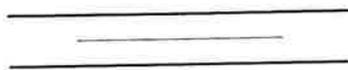
WH 90



*Bruker organisera en juin, en collaboration
avec l'ICSN de Gif-sur-Yvette, un cycle
de conférence-démonstration sur le*

SPECTROMÈTRE HX 90 E

de l'ICSN équipé de la transformée de Fourier



**Si vous désirez assister à cette réunion
demandez-nous une invitation en écrivant à :**

BRUKER SPECTROSPIN S. A.

B. P. 56 — 67160-WISSEMBOURG

Tél. (88) 94.05.10

Un rendez-vous important pour tous les spécialistes

de la création, de la fabrication, du
marketing et de la distribution.

LE 1^{er} SALON DES INDUSTRIES DE LA PARFUMERIE ET DES COSMÉTIQUES

18 au 23 Juin 1973 Porte de Versailles - Paris

PARC DES EXPOSITIONS - HALL RENAN N° 2

1^{er} SALON DES INDUSTRIES DE LA PARFUMERIE ET DES COSMÉTIQUES



Veuillez me faire parvenir

_____ Cartes d'entrées gratuites au S.I.P.E.C. 1973

_____ Le programme général des 5 journées techniques

NOM _____ FONCTION _____

SOCIÉTÉ _____

ADRESSE _____ TÉL. _____

IDEXPO : 204 BOULEVARD SAINT-GERMAIN 75007 PARIS TÉL. : 222.26.39 & 222.46.18

ÉDITIONS DE TRÉVISE
ENCYCLOPÉDIE DU BON FRANÇAIS
DANS L'USAGE CONTEMPORAIN

Difficultés. Subtilités. Complexités. Singularités.

par DUPRÉ

UN JUGEMENT UNANIME

Cette Encyclopédie servira grandement la langue française. Sa conception me semble très heureuse, d'une part en confrontant les avis des divers grammairiens appréciés, puis en tirant de cette confrontation une leçon à la fois nuancée et précise - leçon de bon sens, qui se garde aussi bien des fétichismes que des fâcheuses complaisances et du relâchement.

Marcel ARLAND,
de l'Académie française,
directeur de la Nouvelle Revue française

Le travail accompli mérite les plus vifs éloges ; l'information est éclectique, sûre et précise ; les conclusions des articles sont claires : elles reflètent le souci de donner au lecteur des indications très nettes, fondées sur une connaissance approfondie de l'usage contemporain et le souci constant de servir réellement la langue.

Joseph HANSE,
de l'Académie royale de Langue et de
Littérature françaises, professeur à
l'Université de Louvain, président du
Conseil internat. de la Langue française

Je suis persuadé que cet ouvrage, d'un maniement aisé et d'une présentation claire et agréable, rendra les plus grands services d'abord à tous ceux qui ont un contact quotidien avec notre langue (écrivains, administrateurs, professeurs, etc.), mais aussi à un plus vaste public.

Maurice GENEVOIX,
Secrétaire perpétuel de l'Académie française

**POUR LA PREMIÈRE FOIS,
5 GRANDS DICTIONNAIRES,
Académie, Littré, Robert,
Dictionnaire Général de la
langue française,
Grand Larousse Encyclopédique,
ET 76 OUVRAGES DE GRAMMAIRIENS,
LINGUISTES ET PURISTES ONT ÉTÉ
MÉTHODIQUEMENT ANALYSÉS.**

*

**POUR LA PREMIÈRE FOIS,
10.000 DOSSIERS COMPLETS RÉPONDENT
À TOUTES LES QUESTIONS QUE VOUS
VOUS POSEZ**

au sujet du vocabulaire, de la syntaxe, de l'étymologie, de la prononciation, de la synonymie, de l'homonymie, des pléonasmes, des locutions vicieuses, etc. du français d'aujourd'hui.

Merveilleux instrument pour tous ceux qui s'intéressent à la langue française. En ma qualité de lexicographe, je me réjouis de la richesse de cet ouvrage et des services qu'il est appelé à rendre à ceux qui se proposent d'enregistrer et de commenter le bon usage. Paul ROBERT

Auteur du "Dictionnaire de la langue française"

L'Encyclopédie du bon français s'imposera comme un des plus excellents bréviaires de l'usage correct ; ses trois volumes, les philologues autant que les logophiles, les mettront, pour les consulter souvent, entre leurs livres du premier rayon.

Maurice GREVISSE,
Auteur du célèbre ouvrage
"le Bon usage"

Un prodigieux instrument de connaissance.

Aristide, *Le Figaro*

Cet ouvrage restera sans doute l'un des ouvrages fondamentaux de l'usage du français à notre époque.

Magazine Littéraire

Maintenant complète de ses trois volumes, l'Encyclopédie du bon français est bien l'excellent instrument de travail qu'avaient souhaité ses réalisateurs... La lecture de l'ouvrage est de bonne compagnie, sa consultation toujours fructueuse... Un ouvrage dont le sérieux, l'importance et la qualité sont tout à fait exceptionnels.

Jacques CELLARD, *Le Monde*

Cette Encyclopédie du bon français tient lieu de tous les autres ouvrages du même genre. Mais ne pas se laisser prendre au piège de sa lecture : on n'oserait plus écrire une ligne en français ! François-Régis BASTIDE,

"Le Masque et la Plume"
sur FRANCE-INTER

Ouvrage excellent et de première utilité.

André FRANÇOIS-PONCET,
de l'Académie française

Un ouvrage qui manquait et qui pourtant se révèle déjà indispensable.

Jacques CHASTENET,
de l'Académie française

Comité de rédaction sous la présidence
de Fernand KELLER

avec la collaboration de Jean BATANY

agrégé des lettres, chargé d'enseignement de langue française
à l'Université de Tours

assistés d'une équipe d'agregés des lettres et de grammaire

UN OUVRAGE DE 2.800 PAGES EN 3 TOMES, sur offset
spécial, de format 19,5 x 25,5, relié en pleine toile vert éme-
raude avec fers originaux, sous jaquette en rhodoïd et étui
individuel pour chaque tome.

BON DE COMMANDE

à adresser à

O.M. DIFFUSION - Service C

B.P. 126 09 - 75422 PARIS CEDEX 09

Je soussigné

Adresse

Code postal Ville

déclare acheter :

- Le tome I Fr. 139,35
 Le tome II Fr. 139,35
 Le tome III Fr. 139,35
 Les 3 tomes Fr. 418,05

Date :

Signature :

Ce Bon de Commande doit être accompagné du règlement.
Livraison dans les 15 jours qui suivent la réception.

Photographie de la page 4 de la couverture :
Sections polies, vues au microscope polarisant par réflexion
(grossissement 100), de composés sulfurés complexes
issus du système soufre-cuivre-étain.
Centre de recherche sur la chimie des minéraux (Orléans)
du Centre National de la Recherche Scientifique.

