

Informations S.C.F.

77 Réunions.

Division de chimie analytique :

77 Journées de chromatographie en phase liquide du jeudi 18 et du vendredi 19 octobre 1973, à Paris.

81 Journées d'électrochimie 1973, du 7 au 9 novembre à Pau.

Division de chimie physique et chimie minérale :

83 Journées du jeudi 18 octobre et du vendredi 19 octobre 1973, à Paris.

85 Journée de la Section de Reims du mercredi 10 octobre 1973.

86 Communiqués S.C.F.

Division de chimie analytique : Journée du jeudi 22 novembre 1973.

Division de chimie physique et chimie minérale : Journée du vendredi 23 novembre 1973 (Programme) et Journée du vendredi 7 décembre 1973.

Groupe d'étude de la catalyse. Programme de l'année 1974.

Réunion annuelle des Section du Sud, les 22, 23 et 24 novembre 1973, à Perpignan.

87 Nouveaux Membres.

87 Compte rendu des séances des Sections régionales.

90 Demandes et offres diverses.

Réunions

Division de chimie analytique

A. Journées de chromatographie en phase liquide Paris, 18 et 19 octobre 1973.

Les Journées de chromatographie en phase liquide de la Société Chimique de France se tiendront les 18 et 19 octobre 1973 à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles (10, rue Vauquelin, 75005 Paris). Trois sujets d'actualité en chromatographie en phase liquide seront abordés. Le programme de ces journées est le suivant :

Jeudi 18 octobre

Thème A : Chromatographie de perméation sur gels rigides et non rigides.

9 heures, Allocution de M. F. Pellerin, Président de la Division de chimie analytique de la S.C.F.

9 h 05, A. J. de Vries (Rhône-Progil, Centre de recherches de la Croix-de-Berny) :
Mécanismes et pouvoir séparateur de la chromatographie d'exclusion stérique.

9 h 45, R. Peyrouset et R. Panaris (S.N.P.A., Centre de recherches, Lacq) :
La chromatographie préparative de perméation sur gel.

10 h 25 à 10 h 45, Pause.

10 h 45, D. Hertzog (Waters Associates S.A., Le Bourget) :
Évaluation des phases stationnaires pour la chromatographie de perméation sur gel.

11 h 20, Mme Z. Gallot (Centre de recherches sur les macromolécules, C.N.R.S., Strasbourg) :
L'utilisation du détecteur viscosimétrique pour la caractérisation de polymères et de molécules de faible masse.

15 heures, Mme M. Rinaudo (Centre de recherches sur les macromolécules végétales, C.N.R.S. Grenoble) :
Mise au point sur l'application de la chromatographie de perméation sur gel dans le domaine des polysaccharides.

15 h 40, R. L. Munier (C.N.R.S., Institut Pasteur, Paris) :
Quelques aspects de l'application de la chromatographie de perméation sur gel dans le domaine des enzymes et autres protéines, des peptides.

16 h 10, G. Dirheimer (Faculté de Pharmacie, Strasbourg) :
Comparaison de la chromatographie de perméation et des autres types de chromatographie pour le fractionnement des acides ribonucléiques, des oligonucléotides et de leurs dérivés.

16 h 50 à 17 h, Pause.

17 heures, E. Boschetti, R. Tixier et J. Uriel (Laboratoires de recherches de l'Industrie Biologique Française, Gennevilliers et Unité de chimie des protéines, Institut de Recherches Scientifiques sur le Cancer, Villejuif) :
Chromatographie de perméation sur gels d'acrylamide-agarose.

17 h 35, J. Dupéron (Jarre-Jacquín, Paris) :
Filtration sur gel en couche mince.

Vendredi 19 octobre

Thème B : Mécanismes de séparation en chromatographie en phase liquide.

9 heures, Mlle Y. Wormser (Laboratoire de chimie IV bis, Université Paris VI) :
Application de la chromatographie sur gel à l'étude d'un équilibre chimique.

9 h 35, Mlle M. Viricel et A. Lamotte (Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I) :
Recherche du solvant en chromatographie d'adsorption sur silice pour des solutés donneurs : utilisation de relations établies entre l'affinité d'adsorption du soluté, sa structure moléculaire et la nature du solvant.

10 h 05, Démonstrations et explications particulières d'appareils dans la salle d'exposition.

11 h 25, Mlle C. Gonnet et A. Lamotte (Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I) :
L'influence de la vapeur du solvant et les phénomènes de démixtion en chromatographie sur couches minces.

15 heures, R. L. Munier, B. Faivre et A. M. Drapier (C.N.R.S., Institut Pasteur) :
Autochromatographie de composants des solvants mobiles.

Thème C : Chromatographie en phase liquide sous haute pression.

15 h 25, J. P. Nicolas, A. Lamotte et M. Porthault (Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I) :
Transposition en colonnes sous pression de systèmes chromatographiques mis au point sur couches minces.

15 h 50, B. Coq, M. Lemar et M. Porthault (Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I) :
Analyse de dérivés nitrés phénoliques et d'hydrocarbures aromatiques polynucléaires par chromatographie en phase liquide sous pression.

16 h 15 à 16 h 30, Pause.

16 h 30, P. Lutz et A. Jardy (Laboratoire de chimie analytique, École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris) :
Dissymétrie des pics d'élution en chromatographie d'échange d'ions à grande vitesse.

16 h 55, D. Hertzog (Waters Associates S.A., Le Bourget) :
Les phases pelliculaires en chromatographie en phase liquide sous haute pression.

17 h 20, Y. Benard (Société Recomat, Paris) :
Évolution de l'appareillage en chromatographie en phase liquide sous haute pression.

17 h 45, M. Leblois (Reeve Angel-France, Rungis) :
Les remplissages de colonnes pour la chromatographie à haute performance.

18 h 10, H. Schrenker (Hewlett-Packard, Orsay) :
Nouveaux aspects sur les détecteurs en chromatographie liquide sous haute pression.

Exposition d'appareils et de produits

Une exposition d'appareils et de produits pour chromatographie en phase liquide sous toutes ces formes (perméation sur gel, adsorption, partage, échange

d'ions, sur colonnes sous faible, moyenne ou haute pression, sur feuilles, sur couches minces) aura lieu simultanément avec la participation (annoncée au 6 juillet) des Établissements : Céra-Labo, Daillet, Du Pont de Nemours-France, I.C.N.-ParisLabo, Perkin-Elmer, Quickfit S.A., Récomat-Chromatech, Reeve Angel-France, Roucaire, Sedere, Seive, Soparès, Techmation, Touzart et Matignon, Varian S.A., Waters Associates S.A. Cette exposition se déroulera pendant les deux journées (18 et 19 octobre) entre 9 et 12 heures et 14 et 18 heures. Une séance spéciale de présentation d'appareils (avec démonstrations éventuelles) aura lieu le vendredi 19 entre 10 h 5 et 11 h 25.
L'inscription à ces Journées n'est pas nécessaire.

Résumés des communications,

Mécanisme et pouvoir séparateur de la chromatographie d'exclusion stérique,
par M. A. J. de Vries.

Définition de la méthode chromatographique connue sous le nom de « perméation sur gel », « filtration sur gel », etc... par rapport aux autres formes de chromatographie en phase liquide. Discussion des propriétés caractéristiques des supports chromatographiques et de leur influence sur le pouvoir séparateur des colonnes : volume poreux, diamètre moyen et géométrie des pores, granulométrie. Comparaison des différents supports existants, leurs avantages et leurs défauts. Théorie du mécanisme de séparation, confrontation avec l'expérience. Problèmes d'étalonnage. Domaines d'application.

(Rhône-Progil, Centre de recherches de la Croix-de-Berny)

La chromatographie préparative de perméation sur gel,
par MM. R. Peyroussset et R. Panaris

La technique de chromatographie de perméation sur gel développée essentiellement par les biochimistes et appliquée ensuite à l'analyse des polymères synthétiques, a été extrapolée à l'échelle préparative. A l'aide du chromatographe préparatif que nous avons réalisé, il est possible d'obtenir des fractions très étroites de polyéthylène, polystyrène, chlorure de polyvinyle, polypropylène, polyphénylsiloxane, polypropylène copolymère polyéthylène-polyméthylmétacrylate. Il est intéressant de noter que la polydispersité des fractions est de l'ordre de 1,1 dans un large domaine de masse moléculaire. Des polydispersités inférieures (1,01) peuvent être obtenues par recyclage de l'échantillon. Cette technique peut également être appliquée à la séparation quantitative d'espèces biologiques à la condition de se libérer des phénomènes secondaires tels que l'adsorption.

(S.N.P.A., Centre de recherches, Lacq)

Évaluation des phases stationnaires pour la chromatographie de perméation sur gel,
par M. D. Hertzog.

A partir de la formule classique :

$$R_s = \frac{1}{4} \frac{(\alpha - 1)k + 1}{\alpha k}$$

on définit les différents facteurs de l'évaluation de colonnes standard, garnies de phases diverses, par l'étude de l'influence des volumes d'élution, taille et forme des particules, diamètre des colonnes, vitesse de solvant, pression, interaction échantillon-solvant.

On passe ensuite en revue les résultats obtenus sur douze produits commerciaux dans différents solvants organiques et aqueux, ce qui permet aux utilisateurs d'effectuer un choix en fonction de la séparation désirée.

(Waters Associates S.A., Le Bourget)

L'utilisation du détecteur viscosimétrique pour la caractérisation de polymères et de molécules de faible masse,
par Mme Z. Gallot.

On a cherché à élargir le champ d'application de la GPC par la mise au point d'un appareil de chromatographie sur gel perméable muni, à côté du détecteur réfractométrique classique, d'un détecteur viscosimétrique. On a montré que si l'on admet la validité de « l'étalonnage universel », l'utilisation d'un chromatographe CPC couplé avec un viscosimètre automatique permet une caractérisation rapide, complète et précise des caractéristiques d'un polymère inconnu. Cette technique a été appliquée :

1. A l'étude des polymères linéaires et à la détermination de la relation entre viscosité et masse moléculaire ;
2. A la caractérisation des polymères ramifiés et à la détermination du degré de ramification en fonction de la masse moléculaire ;
3. A l'étude de copolymères de composition variable. En déterminant, à l'aide d'un troisième détecteur, la composition de chaque fraction, on caractérise aussi bien la polydispersité en masse qu'en composition des copolymères formés à partir de deux monomères ;
4. A l'étude des molécules de très bas poids moléculaires.

(Centre de recherches sur les macromolécules, C.N.R.S., 6, rue Boussingault, 67083, Strasbourg Cedex, France)

Mise au point sur l'application de la chromatographie de perméation sur gel dans le domaine des polysaccharides,
par M^{me} M. Rinaudo.

Nous nous proposons de présenter ici les résultats essentiels qui ont été obtenus à ce jour dans le domaine de l'application de la GPC à la séparation des oses, des oligosaccharides et des polysaccharides. Nous discuterons du choix des gels, des lois du fractionnement lorsqu'elles sont établies et des phénomènes secondaires que l'on peut observer dans certaines conditions de milieu (cas des substances ionisables). Avec le développement de la filtration sur gel de dextrane vers 1950, puis la préparation de gels de polystyrène ou de silice, l'analyse de mélanges et leur fractionnement ont trouvé un développement dont nous discuterons l'importance.

(Centre de recherches sur les macromolécules végétales, C.N.R.S., Grenoble)

Quelques aspects de l'application de la chromatographie de perméation sur gel dans le domaine des enzymes et autres protéines, des peptides,
par M. R. L. Munier.

Les données générales bien connues et rassemblées dans des revues antérieures (R. L. Munier: Actualités de Chimie Analytique 1967, 15, 203 à 301, Éditeurs Gautier; Malangeau et Pellerin: Masson, Paris; R. L. Munier, p. 209 à 312, dans: Nicolau, Methods in Biophysics, J. Willey, Chichester) ne seront pas reprises au cours de cet exposé. Cependant, on rappellera les propriétés des divers types de préparations de billes de gels couramment utilisés et on discutera des problèmes posés par les courbes donnant les mobilités ($R_f = V_{0m}V_R$) des protéines en fonction du logarithme des masses moléculaires. On étudiera les possibilités de la méthode pour déterminer les masses

moléculaires de macromolécules biologiques hydrophiles appartenant à une même famille chimique. Les problèmes posés par les molécules polymériques et les monomères seront envisagés dans le cas des protéines et des peptides. L'influence des propriétés chromatographiques secondaires des gels sur les séparations obtenues sera traitée (adsorption, relargage, échange d'ions sur double couche d'ions ou sur couche de molécules créée par autochromatographie d'un composant ionisable présent dans la phase mobile.

(C.N.R.S., Institut Pasteur, Paris)

Comparaison de la chromatographie de perméation et des autres types de chromatographie pour le fractionnement des acides ribonucléiques, des oligonucléotides et de leurs dérivés,
par M. G. Dirheimer.

Le fractionnement des acides nucléiques sur Sephadex et Biogel est basé, soit sur des différences de poids moléculaire, soit sur des différences de structure tertiaire. D'autres méthodes sont utilisées concurremment aux méthodes de perméation, surtout pour fractionner des acides ribonucléiques de transfert : chromatographie sur échangeurs d'ions (DEAE cellulose, DEAE Sephadex, BD cellulose) sur hydroxyapatite et en phase inversée (RPC). Ces chromatographies sont effectuées, soit à pH neutre, soit à pH acide avec des acides ribonucléiques de transfert libres ou éventuellement estérifiés par leurs acides aminés parfois modifiés. Les fractionnements peuvent également être réalisés en présence d'urée 7 M ou à 65° de façon à désorganiser les structures secondaires et tertiaires des acides nucléiques. La chromatographie de perméation a également été utilisée pour le fractionnement des oligonucléotides, des nucléosides et des bases grâce à leur propriété d'être plus ou moins fortement adsorbés sur les supports chromatographiques.

(Faculté de Pharmacie, Strasbourg)

Chromatographie de perméation sur gels d'acrylamide-agarose.

par MM. E. Boschetti*, R. Tixier* et J. Uriel**.

Les auteurs étudient les domaines d'utilisation en chromatographie d'exclusion de quatre gels d'Acrylamide-Agarose dont les concentrations sont respectivement de 5-4, 4-4, 3-4 et 2-2 p. 100. Ces gels, sous forme de perles calibrées d'un diamètre de 100 à 160 μ , permettent la séparation des protéines dont les poids moléculaires se situent entre 5 000 et 1 200 000 daltons. Chaque gel a une zone optimale de résolution, mise en évidence par l'établissement des courbes de sélectivité. Outre leur excellent pouvoir de résolution, ces gels présentent des qualités mécaniques (élasticité et résistance à l'écrasement) qui assurent des débits réguliers et réglables au gré de l'utilisateur. Les gels 3-4 et 2-2 sont particulièrement utiles pour la séparation des protéines de poids moléculaires compris entre 100 000 et 1 000 000.

(*Laboratoires de recherches de l'Industrie biologique Française, 92-Gennevilliers France et ** Unité de chimie des protéines, Institut de Recherches Scientifiques sur le Cancer, 94-Villejuif, France)

Filtration sur gel en couche mince,
par M. J. Dupéron.

Introduction : rappel du principe de la filtration sur gel. Application à la chromatographie en couche mince. Chromatographie en couche mince (TLC) et filtration sur gel en couche mince (TLG). Matériel.

Technique : le gel et sa préparation ; la plaque de gel ; les échantillons ; migration ; détection.
Domaines d'application.

(Jarre-Jacquin), Paris)

Application de la chromatographie sur gel à l'étude d'un équilibre chimique,
par Mlle Y. Wormser.

L'étude de l'équilibre $nA + pB = A_nB_p$ peut être effectuée par chromatographie sur gel, en utilisant comme éluant une solution aqueuse de B, et en injectant un mélange de A et B au sommet de la colonne : au cours de la migration de A dans la colonne, l'équilibre est déplacé par accroissement ou diminution de la concentration en B libre jusqu'à ce qu'elle atteigne la concentration B_0 de l'éluant employé. Ce processus conduit à l'apparition, pour le volume d'éluant V_B de B, d'un maximum ou d'un minimum, selon les concentrations employées, d'où la possibilité de déterminer les conditions de l'équilibre (apparition d'un palier pour V_B) pour différentes valeurs des concentrations de A et de B.

Une application de cette méthode est donnée pour la réaction entre le mannitol et le borax.

Le complexe $[M(BO_2)]^-$ (où M représente une molécule de mannitol) a été mis en évidence par chromatographie sur un gel de dextrane réticulé Séphadex.

Une étude en cours (avec Mlle R. Delgado) pour des concentrations plus élevées en éluant montre la formation d'un complexe qui paraît correspondre à la formule $[M_2B_3O_3(OH)_5]^{2-}$.

(Laboratoire de chimie IV bis, Université Paris VI)

Recherche du solvant en chromatographie d'adsorption sur silice, pour des solutés donneurs : utilisation de relations établies entre l'affinité d'adsorption du soluté, sa structure moléculaire et la nature du solvant,
par Mlle M. Viricel et A. Lamotte.

Lorsque le soluté possède un seul groupement fonctionnel actif ou un groupement plus actif que les autres dans sa molécule, il est possible de schématiser le processus chromatographique sous forme de compétition entre le soluté et le solvant pour les sites actifs de la silice. Des relations quantitatives ont pu être établies pour traduire ces interactions. L'utilisation de ces relations pose des difficultés dans certains cas : réactions secondaires non négligeables, part trop importante du partage à côté de l'adsorption, solvants mixtes de forces éluantes trop différentes... Dans le cas de solutés donneurs, tels les organophosphorés (XYZ)PO, l'utilisation de solvants donneurs comme les éthers, cétones ou acétates permet d'excellentes séparations ; l'établissement de relations quantitatives, très simples dans ce cas, aide à l'identification des substances et permet un meilleur contrôle du processus chromatographique.

(Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I)

L'influence de la vapeur du solvant et les phénomènes de démixtion en chromatographie sur couches minces,
par Mlle C. Gonnet et A. Lamotte.

Dans la majorité des laboratoires, les cuves de développement utilisées ne permettent pas de travailler en absence de vapeur de solvant et surtout ne permettent pas d'en contrôler l'influence qui est très importante sur les résolutions et sur la reproductibilité des résultats. Cette étude a pu être réalisée au laboratoire à l'aide d'une cuve spéciale montée au laboratoire et d'une cuve VARIO KS. L'utilisation de solvants mixtes dont les composants sont de forces

éluants différentes conduit à des démixtions sur les couches et à des perturbations dans la migration des solutés. Cependant il est possible d'exploiter ces phénomènes lors de l'utilisation de gradients de solvants et alors améliorer les séparations. Des exemples sont donnés avec la chromatographie d'organophosphorés sur silice.

(Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I)

Autochromatographe de composants des solvants mobiles, par MM. R. L. Munier, B. Faivre et A. M. Drapier.

L'existence de doubles fronts dans certains cas de chromatographie de surface et de partage direct a été signalée, presque simultanément par M. Lederer et par R. L. Munier et M. Macheboeuf. Nous avons donné à ce phénomène le nom de démixtion (Bull. Soc. Chim. Biol. 1949, **31**, 1157); ce nom lui a été conservé quoique nous l'ayons interprété très tôt comme résultant de l'autochromatographie d'un composant du solvant mobile (Bull. Soc. Chim. Biol. 1950, **32**, 199 et 211; 1951, **33**, 865; 1952, **34**, 204). Ce phénomène a été observé de nombreuses fois dans des chromatographies sur feuilles, sur couche mince, sur « colonne sèche » utilisant le partage direct, l'adsorption ou le relargage. Il est nécessaire de tenir compte de ce phénomène propre à la chromatographie en phase liquide car il influe favorablement ou défavorablement sur les séparations en modifiant localement les conditions de chromatographie (composition, nature des phases fixe et mobile...). Certaines séparations que l'on croit découler d'une chromatographie d'éluion simple, résultent en fait d'une chromatographie par étapes. La prise en considération de ce phénomène lors de l'étude des mécanismes de la chromatographie est important. A l'aide de systèmes solvants modèles, on a établi les équations qui régissent le mouvement des fronts d'autochromatographie de composants du solvant mobile à isotherme linéaire et à isotherme convexe. Dans ce dernier cas, on a mis en évidence les relations existant entre mobilité du front d'autochromatographie et la structure du composant.

(C.N.R.S. Institut Pasteur)

Transposition en colonnes sous pression de systèmes chromatographiques mis au point sur couches minces, par MM. J. P. Nicolas, A. Lamotte et M. Porthault.

L'utilisation de la chromatographie sur couches minces pour une recherche rapide et peu coûteuse de la phase stationnaire, de la phase mobile et des conditions de travail en chromatographie en colonnes est très tentante. Deux problèmes se posent principalement : les supports utilisés dans les colonnes actuelles sous pression sont en général différents de ceux utilisés habituellement sur couches minces et, d'autre part, les conditions expérimentales diffèrent par la présence d'une phase vapeur en chromatographie sur couches minces. Sur un certain nombre d'expériences il nous a été possible de montrer que si le support et le solvant sont les mêmes dans les deux cas, la transposition est possible et que problème de la vapeur de solvant ne se révèle pas d'une grande importance.

(Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I)

Analyse de dérivés nitrés phénoliques et d'hydrocarbures aromatiques polynucléaires par chromatographie en phase liquide sous pression, par MM. B. Coq, M. Lemar et M. Porthault.

Plusieurs séries d'isomères nitrés d'hydrocarbures aromatiques polynucléaires et de dérivés nitrés phénoliques ont été séparés à l'aide de divers systèmes chromatographiques.

Les essais de supports pelliculaires type pellumina se sont avérés sélectifs dans le cas de dérivés aromatiques polynucléaires.

Des expériences comparatives entre les détections photométrique et électrochimique sont données et discutées brièvement.

Ces dérivés sont étudiés dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire de chimie organique II de M. Descotes, Université de Lyon I.

(Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I)

Dissymétrie des pics d'éluion en chromatographie d'échange d'ions à grande vitesse, par MM. P. Lutz et A. Jardy.

Les séparations par chromatographie d'échange d'ions à grande vitesse conduisent assez souvent à des pics d'éluions plus ou moins fortement dissymétriques.

Ce phénomène a plusieurs inconvénients surtout en analyse :

les séparations sont imparfaites (diminution de la résolution) et dans le cas de chevauchement de deux pics, on ne peut plus déterminer avec précision la part revenant à chacune des 2 espèces à séparer;

la précision est affectée si une partie du pic sur la « trainée » correspond à des concentrations inférieures à la limite de détection du détecteur utilisé;

d'un point de vue théorique il n'est plus possible de déterminer certaines caractéristiques de la colonne, telle la HEPT ce qui exclut toute méthode d'optimisation autre qu'empirique.

Or, certains auteurs ont cru pouvoir affirmer que cette dissymétrie avait pour cause principale l'accroissement important du débit par rapport à la chromatographie d'échange d'ions classique.

En fait nous montrons, au cours d'une étude systématique effectuée sur l'exemple simple de l'éluion des ions Ca^{2+} initialement fixés sur une résine échangeuse de cations par les ions NH_4^+ d'une solution aqueuse d'acétate d'ammonium, que la principale cause d'asymétrie est la non-linéarité de l'isotherme de partage.

En revanche, le débit a peu d'influence, au demeurant favorable dans le cas de pics fortement dissymétriques.

(Laboratoire de chimie analytique, École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris)

Les phases pelliculaires en chromatographie en phase liquide sous haute pression, par M. D. Hertzog

L'auteur définira l'intérêt des phases pelliculaires par rapport aux phases poreuses en insistant sur les facteurs de résolution et d'adsorption, puis passera en revue les différents types de phases des différents modes de chromatographie : liquide/solide, liquide/liquide, avec phases liées, d'échange d'ion.

Il illustrera chaque cas par des exemples de séparation sur ces différents types de phases, ainsi que les influences des solvants.

En conclusion, on abordera le problème des phases ultra fines, étape ultime des phases pelliculaires.

(Waters Associates S.A., Le Bourget)

Évolution de l'appareillage en chromatographie en phase liquide sous pression, par M. Y. Benard.

L'introduction de la haute pression a nécessité une transformation profonde des différents composants de

l'appareillage de chromatographie, aussi bien dans le domaine de la perméation de gel que dans celui de la chromatographie liquide-solide ou liquide-liquide. De ce fait, on voit se développer des systèmes de pompage, des injecteurs et des détecteurs spécialement conçus pour cet usage; parallèlement l'évolution des garnissages en fait des appareils d'analyse à haute résolution tout en augmentant la rapidité des séparations.

(Société Récomat, Paris)

Les résumés des deux dernières communications ne nous sont pas parvenus.

B. Journées d'électrochimie 1973

Pau, 7 au 9 novembre

Ces Journées, organisées sous l'égide de la Société Chimique, de la Société des Électriciens et Électroniciens, et de la Section française de la Société Internationale d'Électrochimie, auront lieu comme précédemment annoncé les 7, 8 et 9 novembre à Pau. Une permanence fonctionnera à la gare de Pau le 6 novembre entre 21 et 22 heures.

Le 7 novembre, à partir de 8 heures : accueil des congressistes à la Faculté des Sciences Exactes, Avenue Philippon à Pau.

Les repas de midi pourront être pris au restaurant universitaire sous réserve de l'inscription préalable, comme indiqué dans la fiche de réservation définitive.

Un poste téléphonique sera mis à la disposition des congressistes qui pourront, en outre, se faire adresser leur courrier à l'adresse suivante : Journées d'Électrochimie 1973, Faculté des Sciences Exactes, boîte postale 290, 64016 Pau.

Recommandations aux auteurs de communications :

Les diapositives devront correspondre au format 5 × 5 et être numérotées. Le temps des communications, discussions comprises, ne pourra en aucun cas excéder 20 mn.

Pour tout renseignement complémentaire, s'adresser à : M. Bonastre, Faculté des Sciences Exactes, boîte postale 290, 64016 Pau. Tél. (59) 27-99-64.

On trouvera ci-dessous le programme de ces Journées. En raison de leur nombre important, les communications seront présentées simultanément dans deux amphithéâtres :

Mercredi 7 novembre

8 heures : Accueil des congressistes à la Faculté des Sciences Exactes.

9 heures : Conférence plénière de M. A. J. Bard : *Électrochimiluminescence.*

10 h 15, J. P. Masson et J. Devynck : *Étude électrochimique de composés organiques dans le fluorure d'hydrogène anhydre. Utilisation de quinones comme indicateurs électrochimiques d'acidité.*

J. A. Petit et F. Dabosi : *Étude électrochimique du titane et ses alliages. Cinétique d'évolution de l'hydrogène.*

10 h 40, J. M. Nigretto et M. Jozefowicz : *Étude du comportement électrochimique de l'iode dans la pyridine.*

G. Chauvin, H. Coriou et P. Jarny : *Intervention des thermopiles dans les phénomènes de*

corrosion. Application à la corrosion du fer, du nickel et du chrome en milieu de sels fondus.

11 h 05, J. Courtot, M. L'Her et D. Morin : *Solvation d'espèces ioniques et moléculaires dans les mélanges eau-carbonate de propylène, à 25 °C.*

F. Chao, M. Costa et A. Tadjeddine : *Action d'oxydations et de réductions électrochimiques successives sur la structure superficielle d'électrode d'or polycristallin.*

11 h 30, Pause.

11 h 40, A. Aldaz, A. M. Alquie et C. Lamy : *Oxydation de l'hydrogène sur des électrodes de tungstène sous-stœchiométrique. Étude par résonance paramagnétique électronique et par voltamétrie linéaire.*

J. Gounot et M. C. Petit : *Étude du comportement du fer écroui et recuit en milieu sulfurique.*

12 h 05, P. V. Huong : *Effet structurant d'un milieu autoassocié par addition d'un acide ou d'une base. Un modèle microphysique suggéré par des résultats obtenus par spectroscopie infrarouge.*

M. Maja, P. Spinelli et B. Debenedetti : *Étude ellipsométrique de la passivation des alliages Fe-Ni.*

14 h 30, Conférence plénière de M. A. Sanfeld : *Stabilité et structures dissipatives en électrochimie.*

15 h 45, J. Vernières et A. Sanfeld : *États stationnaires multiples en corrosion-passivation. C. Chevrot, J. C. Folest, M. Troupel et J. Périchon : Influence de la concentration d'ions halogénures sur la basicité de composés organomagnésiens.*

16 h 10, C. Gabrielli, M. Keddam et H. Takenouti : *Mise en évidence et étude de systèmes électrochimiques à états stationnaires multiples. Application à la passivation du fer en milieu sulfurique.*

L. Lauzedat, P. Martinet et G. Mousset : *Réduction de trihalogénures de gallium et de dihalogénométhylgalliums sur électrode de gouttes de mercure en milieu D.M.F. et D.M.S.O.*

16 h 35, C. Gabrielli et M. Keddam : *Modèle de couplage réactions hétérogènes-diffusion conduisant à des états stationnaires multiples en électrochimie.*

J. Vereecken : *Étude de l'influence des inhibiteurs sur l'électrocristallisation de l'argent par la mesure d'impédance d'électrode.*

17 heures, Pause.

17 h 15, M. R. Mehandjiev : *Importance de la formation de la couche de diffusion des régimes impulsifs d'électrolyse suivant la thermodynamique des procédés d'accumulation.*

P. Leroux et M. Devaud : *Influence de l'encombrement stérique sur le comportement des monohalogénures et dihalogénures organostanniques.*

17 h 40, M. B. Penicaut et S. Penicaut : *Contribution à l'étude des jonctions salines à diffusion illimitée.*

G. Cauquis, A. Deronzier et D. Serve : *Les biphénothiazinyles, molécules modèles de composés renfermant deux sites électroactifs.*

Jeudi 8 novembre

9 heures, Conférence plénière de M. M. Baizer :
Some cathodic organic synthesis in non-aqueous media.

10 h 15, G. Cauquis et D. Lachenal :
L'oxydation électrochimique de quelques dithiocarbamates métalliques dans les solvants organiques.
C. Bernard, G. Magner et M. Savy :
Réduction de l'oxygène sur la phtalocyanine de fer déposée en couche mince sur l'or.

10 h 40, A. Laurent, E. Laurent et P. Locher :
Synthèse électrochimique de dérivés nitrés.
E. Verdier, R. Bennes et P. Vanel :
L'adsorption des ions manganèse à l'interface mercure-solution.

11 h 05, M. Jubault, E. Raoult et D. Peltier :
Synthèse asymétrique par voie électrochimique.
F. Abbattista et M. Maja :
Étude des systèmes Fe, Ca, O et Fe, Mg, O avec mesures potentiométriques.

11 h 30, Pause.

11 h 40, H. Lund et J. Simonet :
Électroréductions en présence d'électrophiles en solvants de faible acidité.
A. Hammou :
Étude de la conductivité électrique dans le dioxyde de thorium.

12 h 05, R. Gaboriaud :
Particularités sur les systèmes oxydo-réducteurs du ferrocène.
D. Ravaine :
Conductivité électrique de verres $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$.

14 h 30, Conférence plénière de MM. F. Ammar, J. M. Saveant et D. Tessier :
Voltamétrie convolutive. Application à l'analyse du mécanisme des réactions électrochimiques.

15 h 45, O. Contamin, E. Levart et D. Schuhmann :
Détermination précise des coefficients de diffusion par la mesure de l'impédance d'une cellule à couche mince d'électrolyte.
J. Richard et J. Dubois :
Études électrochimiques en milieu fondu de sulfate et vanadate de sodium.

16 h 10, M. Daguenet :
Extension de la théorie des microélectrodes et des dimicroélectrodes.
J. Vedel, G. Picard et B. Trémillon :
Relation entre les réactions d'échange de proton et les réactions d'échange de l'ion oxyde dans les sels fondus.

16 h 35, J. Amossé :
Étude par une méthode de triple impulsion galvanostatique de la capacité différentielle d'une interface polarisée.
G. Picard, J. P. Villaverde, J. Vedel et B. Trémillon :
Les réactions acide base dans l'hydrogénosulfate de potassium fondu.

17 heures, Pause.

17 h 15, J. Margarit et M. Levy :
Étude théorique d'une électrode tournante à deux anneaux concentriques.
A. M. Gary et C. M. Wolff :
Emploi de méthodes électrochimiques pour l'étude cinétique de réactions homogènes d'intérêt analytique.

17 h 40, G. Cauquis, B. Chabaud, M. Genies et B. Sotty :
Étude de l'addition des cations diazeniums sur les oléfines à l'aide de l'électrode à disque et à anneau.
E. Roletto :
Étude potentiométrique des complexes formés par des acides maloniques substitués avec quelques ions métalliques.

Vendredi 9 novembre

9 heures, Conférence plénière de M. P. Lenfant :
Point sur les piles à combustible.

10 h 15, D. Bauer et P. Gaillochet :
Étude d'une électrode à pâte de carbone chargée de composés électroactifs.
C. Gavach et P. Seta :
Impédance de l'interface entre deux solutions ioniques non miscibles.

10 h 40, J. P. Gabano, G. Lehmann et H. Chambon :
Méthodologie utilisée pour la recherche de couples à haute densité d'énergie et électrolytes organiques.
J. Devynck, A. Pique et G. Delarue :
Dispositifs de détection coulométrique pour la chromatographie liquide.

11 h 05, G. Feuillade :
Électrolyte à gel ternaire non aqueux pour piles à anode de lithium.
M. Volaire, O. Vittori et M. Porthault :
Étude polarographique des tellures.

11 h 30, Pause.

11 h 40, J. Leonardi et R. Bonnaterre :
Problèmes d'ordre fondamental posés par l'accumulateur Ni — Cd.
R. Durand :
Mise en œuvre des méthodes impulsives galvanostatiques rapides : application à la détermination de R_p et C_a pour le système H^+/H (Pt).

12 h 05, R. Vallot, J. Gal et L. T. Yu :
Propriétés électrochimiques de composés moléculaires et macromoléculaires insolubles en milieu aqueux.
P. Florequin et X. de Hemptinne :
Activité électrocatalytique du noir de platine. Étude de l'effet de courants modulés.

14 h 30, Conférence plénière de M. R. Buvet :
Énergétique électrochimique du mécanisme des processus biochimiques dits de « mise en réserve de l'énergie des réactions d'oxydo-réduction ».

15 h 45, C. Cullet :
Étude de la réduction électrochimique des immunoglobulines γ_G humaines.
G. Cauquis et M. Maurey-Mey :
L'oxydation électrochimique de la phénoxtellurine et les associations formées par son radical cation.

16 h 10, D. Lexa, M. Momenteau et M. Reix :
Étude électrochimique de complexes alkylés de cobalt en milieu non aqueux.

M. Bonnemay, G. Bronoël et J. C. Pesant :
Nouvelles données concernant l'adsorption de l'hydrogène sur des électrodes de platine.

16 h 35, P. Leduc et D. Thevenot :
Oxydation électrochimique de composés modèles du NADH en solution aqueuse.

J. Armand, K. Chekir et P. Souchay :
Réduction électrochimique de pyrazines.

17 h 45. Réunion commune, résumé, conclusions.

20 h 30, Banquet de clôture au Casino de Pau.

Division de chimie physique et chimie minérale

Journées d'octobre 1973

Ces journées auront lieu, le jeudi 18 et le vendredi 19 octobre, dans l'amphithéâtre Henri-Mineur de l'institut d'Astrophysique, 98 bis, boulevard Arago, 75005 Paris.

Diverses techniques récentes appliquées à la chimie minérale seront présentées et illustrées en vue de leur diffusion auprès de chercheurs inorganiciens qui n'en sont pas spécialistes.

Le programme de ces journées est le suivant :

Jeudi 18 octobre

9 h 15, (1) MM. A. P. Chatrousse et R. Schaal :
Application de méthodes de cinétique rapide à la chimie inorganique en solution.

10 h 15, (2) M. J. Amossé :
Introduction aux méthodes impulsives d'étude des systèmes électrochimiques rapides.

11 h 15, (3) M. B. Nguyen :
Étude de quelques systèmes métalliques rapides en solution aqueuse : Cu/Cu(I), Cd/Cd(II), Pb/Pb(II).

11 h 45, (4) M. J. Amossé :
Étude cinétique de la réaction $Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e$ sur électrodes monocristallines et polycristallines.

14 h 15, (5) M. B. Jouffrey :
Microscopie électronique à haute résolution et à haute tension.

15 h 15, (6) M. G. Schiffmacher :
La microscopie électronique à haute résolution : un nouveau moyen d'étude des structures cristallines.

16 h 15, (7) MM. M. Destriau, G. Dorthe et C. Soullignac :
L'utilisation en cinétique de la spectroscopie à balayage rapide.

Vendredi 19 octobre

9 h 15, (8) M. R. Rosset :
La chromatographie d'échange d'ions à grande vitesse et ses applications en chimie analytique inorganique.

10 h 15, (9) M. M. Porthault :
Chromatographie liquide-liquide sous haute pression de divers cations.

11 h 15, (10) M. J. Lemerle :
L'ultra centrifugation analytique et ses applications en chimie minérale.

Résumés des communications

1. *Application de méthodes de cinétique rapide à la chimie inorganique en solution,*
par MM. A. P. Chatrousse et R. Schaal

Au cours de ces dernières années les travaux de recherches portant sur les cinétiques de réactions rapides ont connu un développement très important. Ces études cinétiques permettent en effet une meilleure compréhension de certains phénomènes et plus particulièrement des mécanismes de réaction par la détermination de différents paramètres : constantes de vitesse et d'équilibre, énergie d'activation...

Ces méthodes de cinétique rapide uniquement utilisées à l'origine pour des études biochimiques commencent à l'être en chimie organique et inorganique. Le principe du flux stoppé, employé pour la première fois en 1934 par Roughton, et actuellement technique couramment employée, consiste à interrompre brusquement l'écoulement d'un mélange de deux réactifs et à suivre l'évolution de ce mélange spectrophotométriquement. Les plus grandes vitesses de réactions atteintes, limitées par le temps de mélange des réactifs (2 à 3 ms) sont de l'ordre de 10 millisecondes. Les réactions plus rapides peuvent être étudiées à l'aide d'une méthode de perturbation telle que celle du « saut de température » dans laquelle on étudie la mise en équilibre d'un système perturbé par une brutale élévation de la température obtenue par la décharge d'un condensateur dans la chambre d'observation d'un spectrophotomètre. On a pu ainsi étudier des réactions dont la durée est de l'ordre de la microseconde.

Enfin le couplage de ces deux méthodes permet d'étendre les domaines d'utilisation aux réactions non équilibrées dont la durée est de quelques millisecondes et plus, mais possédant des réactions intermédiaires plus rapides. Divers exemples d'application de ces méthodes seront décrits.

(Laboratoire de chimie physique A, Université de Bordeaux)

6. *La microscopie électronique à haute résolution : un nouveau moyen d'étude des structures cristallines,*
par M. G. Schiffmacher

Le pouvoir de résolution des microscopes électroniques qui était d'une vingtaine d'angströms il y a quelques années, est maintenant de l'ordre de deux angströms, valeur proche de la limite théorique pour des électrons de 100 kV.

Il devient donc possible d'observer des images de réseau pour des composés variés. Ces images n'étaient jusqu'à présent obtenues que pour quelques composés exceptionnels présentant de grandes distances interréticulaires.

Les images de réseau se forment par interférence entre le faisceau direct et un ou plusieurs faisceaux diffractés ; l'image peut être unidimensionnelle si les faisceaux sont diffractés par la même famille de plans réticulaires, ou bidimensionnelle lorsque les faisceaux sont diffractés par deux familles de plans. Les conditions expérimentales sont assez sévères tant du point de vue appareillage (stabilité électrique et mécanique) que du point de vue échantillon (épaisseur, orientation). Certains cas peuvent prêter à confusion : images moirées par exemple.

La visualisation directe du réseau cristallin est une technique prometteuse pour la détermination de certaines structures. On a déjà pu observer différents types de défauts au niveau du plan atomique (en particulier : défauts de Wadsley) et mettre en évidence les phénomènes d'intercroissance syntaxique.

(Laboratoire des terres rares du C.N.R.S.)

7. *L'utilisation en cinétique de la spectroscopie à balayage rapide,*
par MM. M. Destriau, G. Dorthe et C. Soullignac

Avec un spectroscope dont les durées de balayage peuvent aller de 1 à 100 ms, nous avons identifié différents émetteurs dans une série de processus relativement rapides et nous en avons suivi les cinétiques.

Dans la décomposition de N_2O (¹), les trois principaux émetteurs sont $O_2(3\Sigma_u^+)$, $O_2(^3\Sigma_u^-)$ et NO_2^* . Le deuxième n'apparaît qu'en régime explosif. Les émissions dues aux deux premiers précèdent celles dues au troisième.

La réaction $H_2 - N_2O$ présente une anomalie dans la variation de sa vitesse avec la température, connue sous le nom de « coefficient négatif de température ». Or précisément, les émissions ne sont pas les mêmes dans le domaine de températures et de pressions dans lequel se produit cette anomalie.

Dans la décomposition d'explosifs primaires (azoture et styphnate de plomb), on a mis en évidence un grand nombre d'émetteurs dus, soit à la décomposition brutale du solide lui-même, soit au passage du choc produit par celle-ci dans le milieu ambiant.

De nombreux systèmes peuvent être étudiés par cette méthode. En l'utilisant, on doit pouvoir tester un très grand nombre de mécanismes cinétiques produisant, soit des chimiluminescences, soit des émissions thermiques.

(Laboratoire de chimie physique, Faculté des Sciences, 351, Cours de la Libération, 33 Talence)

8. *La chromatographie d'échange d'ions à grande vitesse et ses applications à la chimie analytique inorganique,*
par M. R. Rosset

La chromatographie d'échange d'ions occupe une place importante en analyse inorganique en ayant souvent permis des séparations extrêmement difficiles telles celles des terres rares ou des actinides. Toutefois pendant longtemps elle n'a pas échappé à la critique majeure que l'on faisait à la chromatographie en phase liquide en général : la lenteur des séparations, puisque les vitesses d'éluion habituellement utilisées se situaient entre 10^{-3} et 10^{-2} cm.s⁻¹ soit quelques millilitres à quelques dizaines de ml/h.

Actuellement cette méthode connaît un renouveau par l'emploi de résines permettant d'opérer à des vitesses beaucoup plus élevées de l'ordre du cm.s⁻¹. Il s'agit, en l'occurrence, soit de résines de très faible granulométrie et de répartition aussi homogène que possible (par exemple 10-15 μ m) soit des résines pelliculaires avec lesquelles les échanges résine-solution sont beaucoup plus rapides qu'avec les résines traditionnelles et autorisent de ce fait des débits élevés. Toutefois, l'emploi de ces fines particules à débit élevé entraîne des pertes de charge en colonne importantes d'où la nécessité d'opérer sous haute pression (et le terme autrefois utilisé de « chromatographie sous haute pression »).

L'influence des différents facteurs : diamètre des particules, débit, température, nature de la résine, sur l'efficacité des séparations chromatographique est discutée ainsi que leurs conséquences sur la perte de charge et par voie de conséquence sur la technologie de la méthode.

On passe en revue les principales applications de la chromatographie d'échange d'ions dans le domaine de l'analyse inorganique (lanthanides, actinides, éléments de transitions, alcalins et alcalino-terreux, anions variés) en soulignant par ailleurs l'intérêt tout particulier de

cette technique lors des séparations d'éléments radioactifs où la grande vitesse réduit l'exposition des résines au rayonnement et où la haute pression en augmentant la solubilité des gaz de radiolyse limite les effets désastreux habituels des bulles de gaz sur l'efficacité des colonnes chromatographiques.

(Laboratoire de chimie analytique, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris)

9. *Chromatographie liquide-liquide sous haute pression de divers cations,*
par M. M. Porthault

Il est tout d'abord présenté une brève comparaison entre les séparations de certains cations par échanges d'ions sous pression, par chromatographie de chélates en phase gazeuse et par chromatographie liquide-liquide à pression élevée de chélates β -dicétoniques.

Les auteurs exposent leurs résultats actuels dans cette troisième possibilité qui s'avère utile en particulier dans certaines applications où une extraction préalable à partir de milieux complexes est nécessaire.

Ils discutent de la mise au point du système chromatographique sur colonne en corrélation avec les résultats obtenus en chromatographie sur couches minces :

des moyens de détection photométrique d'une part, polarographique d'autre part, et des possibilités d'amélioration de telles séparations.

(Groupe de recherches en chromatographie, Laboratoire de chimie analytique III, Université de Lyon I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69 Villeurbanne)

10. *L'ultracentrifugation analytique et ses applications en chimie minérale,*
par M. J. Lemerle

Le comportement d'une particule placée dans un champ de forces centrifuges est déterminé par l'intensité de ce champ, par le coefficient de frottement, par la charge et par le potentiel chimique de la particule.

L'ultracentrifugation permet donc d'obtenir des informations sur la masse des particules qui sédimentent, sur le potentiel chimique et sur les grandeurs dépendant du coefficient de frottement. L'éventail des masses molaires mesurables est très grand allant de la masse de l'hydroxoantimoniate de potassium ($M = 262$) à celle de l'acide antimonique β ($M_w \approx 510^8$). Différentes techniques permettent de déterminer les masses molaires des espèces en solution suivant que les mesures sont faites thermodynamiquement à l'équilibre (équilibre de sédimentation) ou non (vitesse de sédimentation) ou en transition vers l'équilibre (méthode d'Archibald).

Quand les molécules dissoutes ne sont pas moléculairement homogènes il est possible, quand les conditions ne sont pas trop défavorables, de déterminer la répartition des masses molaires du soluté. L'utilisation des centrifugations isopycniques (à l'équilibre ou non) permet d'isoler alors différents constituants d'un mélange hétéromoléculaire.

Les renseignements obtenus à partir de l'ultracentrifugation analytique ne sont pas limités à la détermination des masses molaires mais permettent aussi d'obtenir des données relatives aux formes des molécules, à leurs interactions réciproques et avec le solvant et peuvent même être utilisés à la détermination de cinétique de réactions.

(Laboratoire de chimie III, associé au C.N.R.S. n° 146, 8, rue Cuvier, 75005 Paris, Université de Paris VI)

Section de Reims

Journée du mercredi 10 octobre 1973

La Section de Reims, organise le 10 octobre, une *Journée de chimie minérale et de géochimie*, qui se tiendra dans l'amphithéâtre E de la Faculté des Sciences de Reims (Moulin de la Housse).

Le programme est le suivant :

10 h 30, J. Faucherre (Laboratoire de chimie minérale, Université Paris VII) :

Les éléments « traces » en géochimie.

14 h 15, M. Treuil (Département des sciences de la terre, Faculté des Sciences d'Orléans) :

L'analyse par activation. Application à l'étude du comportement des éléments en traces dans les processus magmatiques.

15 heures, R. Vie le Sage (Laboratoire de chimie minérale, Université Paris VII) :

L'analyse par spectrométrie de fluorescence X : Dosage des éléments majeurs dans les roches.

15 h 45, G. Michard (Laboratoire de géochimie des eaux Université Paris VII) :

L'analyse par « Absorption atomique ». Application à des problèmes de géochimie marine.

Pour tous renseignements, s'adresser à Mme D. Laforgue, Présidente de la Section, Laboratoire d'électrochimie, Fac. des sciences, Moulin de la Housse, B.P. 347, 51062 Reims-Cédex. Tél. (26) 47-82-61.

Résumés des communications

Les éléments « traces » en géochimie par J. Faucherre

Mettre en évidence au laboratoire les relations entre les conditions physico-chimiques de formation d'un minéral (température, pression, pH, potentiel, redox, etc...) et la tendance à la substitution d'un élément trace dans le réseau cristallin d'un minéral majeur, permet inversement, à partir de la distribution des éléments traces dans une roche, de reconstituer les conditions physico-chimiques de genèse de celle-ci, les réactions ultérieures auxquelles elle a été soumise et, par là, l'histoire géochimique de cette roche.

Trois exemples, choisis parmi des travaux récents, permettront d'illustrer ce mode de raisonnement :

1. Les anomalies en europium des roches lunaires permettent de préciser quelle fut la genèse des mers et des montagnes lunaires (Allègre, 1972).

2. La répartition des traces de Ni, Zn et Cd dans une minéralisation sédimentaire de galène et de blende et dans son voisinage permet de reconstituer, à l'aide des diagrammes $\log S = f(\text{pH})$ les conditions physico-chimiques qui ont présidé à la genèse de ce gisement. Application à la prospection du zinc (Treuil, Michard, Faucherre, 1970).

3. La répartition des traces de Ni, Zn, dans les sédiments de lacs volcaniques est corrélée à l'environnement végétal de ces lacs et permet de reconstituer l'histoire de cet environnement. Ces corrélations sont en bon accord avec l'adsorption préférentielle du nickel sur les silicates, la coprécipitation de Zn avec CaCO_3 et l'effet de champ de ligand, fort pour le nickel, nul pour le zinc (Treuil, 1972).

(Laboratoire de chimie minérale, Université de Paris VII)

L'analyse par activation. Application à l'étude du comportement des éléments en traces dans les processus magmatiques par M. Treuil.

Les progrès réalisés récemment dans la connaissance du comportement géochimique des éléments en traces sont étroitement associés à ceux de la chimie analytique. L'analyse par activation neutronique, par sa grande sensibilité, a permis la détermination d'éléments présents en très faibles teneurs dans les roches et les minéraux et difficilement accessibles par d'autres méthodes, tels que les lanthanides, le zirconium, l'hafnium, l'uranium, le thorium, le scandium, le tantale, etc...

L'amélioration des performances de la technique et son adaptation à l'analyse de matrices aussi complexes que les roches reposent sur les progrès de la spectrométrie γ à l'aide de détecteurs à jonction Ge(Li), du développement de nouvelles méthodes simples de séparation des éléments, de la détermination des conditions optimales d'irradiation et de l'automatisation du dépouillement des spectres.

Pour illustrer son intérêt, nous montrons comment la sensibilité et la précision de la méthode permettent de suivre le comportement des éléments au cours des processus magmatiques. Les lois de distribution, qui sont ainsi mises en évidence, peuvent être utilisées pour déterminer les paramètres qui contrôlent les processus pétrologiques et élaborer des modèles de la genèse et de l'évolution des magmas.

(Département des sciences de la terre, Faculté des Sciences d'Orléans)

L'analyse par spectrométrie de fluorescence X : dosage des éléments majeurs dans les roches par R. Vie le Sage.

L'intérêt d'une analyse de routine à la fois sûre, rapide et non destructive des éléments majeurs dans les roches nous a incité à recourir à la spectrométrie de fluorescence X. Nous nous sommes attachés à la préparation d'échantillons homogènes et reproductibles et, afin de corriger l'effet de matrice, nous avons comparé la méthode de l'intensité corrigée par double dilution à la méthode plus classique de l'alourdissement. L'étude a porté sur 7 standards géochimiques de l'U.S.G.S. et sur l'évolution des valeurs recommandées par le bureau américain.

(Laboratoire de chimie minérale, Université de Paris VII)

L'analyse par « absorption atomique ». Application à des problèmes de géochimie marine par G. Michard.

L'analyse des roches et des eaux par spectrométrie d'absorption atomique est de plus en plus utilisée depuis quelques années. En absorption atomique dans la flamme, les principales interférences sont bien connues et les méthodes de correction permettent un traitement simple de l'échantillon et les dosages en grande série : on l'utilisera pour les analyses de traces dans les roches (au niveau de la centaine de ppm) et pour les éléments majeurs des eaux.

L'analyse par absorption atomique sans flamme, permet d'atteindre des limites de détection beaucoup plus faibles ; elle est surtout utilisée pour les éléments traces des eaux (au niveau du ppb). D'un développement beaucoup plus récent, cette technique nécessite des séparations préalables.

L'exemple d'application concerne la redissolution de certains éléments dans les eaux interstitielles des

sédiments océaniques actuels (Atlantique Sud et Pacifique équatorial). Les conséquences géochimiques et pratiques de ces remobilisations sont très importantes par les concentrations locales qui peuvent ainsi être créées.

(Laboratoire de géochimie des eaux, Université de Paris VII)

Communiqués S.C.F.

Division de chimie analytique

Journée du jeudi 22 novembre 1973

Les Commissions de spectrométrie de masse, de spectrographie d'émission, d'absorption atomique et de fluorescence X du G.A.M.S. organisent, avec la participation de la Division de chimie analytique de la S.C.F., le 22 novembre 1973, au Laboratoire National d'Essai, 1, rue Gaston-Boissier, Paris, une réunion ayant pour thème :

Analyse de traces dans les métaux et les alliages par spectroscopie de masse, activation, absorption atomique et fluorescence X.

Les communications seront suivies d'une table ronde portant notamment sur les points suivants : sensibilité des méthodes, reproductibilité, interférences éventuelles, préparation des échantillons, échantillons de référence.

Les communications suivantes seront présentées :

M. Condylis :

Dosage de traces de métaux dans les aciers et alliages industriels par absorption atomique.

M. Cattin :

Dosage des impuretés de l'uranium, après séparation chromatographique, par absorption atomique et spectrographie d'émission.

Mlle Franc, M. Disant :

Dosage de traces d'impuretés dans le mercure par absorption atomique et spectrographie d'émission.

Mme Andréani :

Dosage de traces dans du fer pur.

M. Ricard, Mlle Hauss, M. Berthoux :

Mise au point du contrôle analytique du zirconium et de ses alliages par spectrographie d'émission et fluorescence X.

Division de chimie physique et minérale

Journée du vendredi 23 novembre 1973

La Division organise, conjointement avec la Commission de spectroscopie photoélectronique du Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques et Physicochimiques d'Analyse (G.A.M.S.), une Journée consacrée à la spectroscopie photoélectronique (E.S.C.A.). Celle-ci se tiendra le vendredi 23 novembre dans la salle des conférences du Laboratoire National d'Essai, 12, rue Gaston-Boissier, 75015 Paris.

Le programme de cette Journée est le suivant :

10 heures, (1) Mme J. Escard :

La spectroscopie de photoélectrons X, ou E.S.C.A., : quelques aspects de son application en chimie minérale.

11 heures, (2) M. D. Brion et Mme J. Escard :
L'analyse qualitative par E.S.C.A. : son application à l'étude de la composition superficielle des verres.

11 h 30, (3) M. C. Legras, M. A. Medette, Mme C. Andre et M. D. Courteix :

Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons (E.S.C.A.) des groupements oxygénés de la surface du Carbolac.

12 heures, (4) MM. Tran Minh Duc, G. Hollinger et J. Tousset :

Communication non parvenue.

14 h 30, (5) M. C. K. Jørgensen :

Analyse semi-quantitative des surfaces, et l'effet de la liaison chimique sur les énergies d'ionisation dans les solides.

15 h 30, (6) M. G. Mouvier :

La spectroscopie photoélectronique U.V. (P.E.S.O.S.) en chimie organique.

16 heures, (7) M. J. C. Maire et Mme Y. Limouzin :

Déplacement chimique de l'étain 119 en E.S.C.A., en R.M.N., et en spectroscopie Mössbauer.

Journée du vendredi 7 décembre 1973

La Division organisera, dans la Salle des conférences du C.N.R.S., à Paris, une réunion consacrée aux *modèles reliant les propriétés microscopiques et structurales aux propriétés physiques.*

Les personnes qui auraient des travaux de recherche originaux à y présenter sont priées de se mettre en rapport dès que possible avec le Secrétaire de la Division, M. P. Besançon, Laboratoire de chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris, 4, avenue de l'Observatoire, 75005 Paris.

Groupe d'étude de la catalyse.

Le Groupe d'étude de la catalyse (GECAT) envisage, au cours de l'année 1974, d'organiser les réunions suivantes :

1. Le Deuxième séminaire franco-soviétique sur la catalyse ayant comme thème : *Rôle de la coordinence en catalyse homogène et en catalyse hétérogène*, qui se tiendra à Kiev (U.R.S.S.) durant la première semaine de septembre 1974. Le responsable en est M. Blanchard, Laboratoire de chimie XI, Faculté des Sciences de Poitiers, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86000 Poitiers.

2. En collaboration avec le G.F.P. deux journées sur : *La polymérisation par coordination et oligomérisation des oléofines*, les 18 et 19 juin 1974 à Lyon. Les responsables sont MM. A. Guyot (G.F.P.) et F. Juillet (GECAT), C.N.R.S., Institut de Catalyse, 39, Bd du 11 novembre 1918, 69100 Villeurbanne.

3. La session habituelle du GECAT qui doit avoir lieu dans la première quinzaine de février 1974. Au cours de cette réunion, les thèmes éventuellement retenus : *Les bimétalliques en catalyse, la catalyse par complexes supportés, les problèmes industriels en catalyse, biocatalyse et catalyse enzymatique*, seront présentés sous forme de mise au point suivie de discussions. Le responsable de l'organisation de cette session est M. F. Juillet, C.N.R.S., Institut de Recherche sur la Catalyse, 39, bd du 11 novembre 1918, 69100 Villeurbanne.

Les personnes susceptibles d'être intéressées par ces manifestations sont priées de se faire connaître, en écrivant au responsable de chaque réunion avant le 20 octobre 1973, dernier délai. Ce dernier est imposé, en particulier pour le séminaire franco-soviétique, par les démarches administratives.

Réunion annuelle des Sections du sud

La réunion annuelle des Sections du Sud de la Société Chimique de France aura lieu au Palais des Congrès de Perpignan les 22, 23 et 24 novembre 1973 (du 22 novembre à 14 heures au 24 à 12 heures). Les personnes intéressées sont priées de faire parvenir une fiche d'inscription (page 93 de ce fascicule) aux organisateurs avant le 20 octobre 1973. Cette manifestation, ouverte à tous les chimistes intéressés acceptera des communications couvrant tous les domaines de la chimie. Pour tous renseignements complémentaires s'adresser à M. Soulier, Centre Universitaire de Perpignan.

Nouveaux membres

Sont nommés membres de la Société Chimique de France :

MM. Beaupère Daniel, assistant ((MM. Bauer et Uzan).
Chachaty Claude, ingénieur (MM. Gero et Lukacs).
Mlle Claude-Lafontaine Angéline (MM. Cassan et Torri).
M. Clin Bernard, attaché de recherches (MM. Duboudin et Bothorel).
Mlles Coulomb Françoise, attachée de recherches (M. Goré et Mme Roumestant).
Daireaux Michelle, assistant de chimie (MM. Busnot et Lequerler).
Damiano Juliette (MM. Torri et Gèribaldi).
MM. Decroix Jean-Claude, ingénieur (MM. Glacet et Loucheux).
Dehondt Jean-Claude, ingénieur chimiste (MM. Pigache et Frémaux).
Desmazières Bernard, chimiste (MM. Étienne et Le Berre).
Mlles Handy Paulette (MM. Michel et Pannetier).
Jaubert Michèle (MM. Michel et Pannetier).
Mme Kerner Hildegard, maître assistant (MM. Maurin et Tourné).
MM. Kieffer Roger, chargé de recherches (MM. Deluzarche et Tanieliau).
Lepage Francis (M. et Mme Gagniant).
Lucas Patrice, chimiste (MM. Nguyen-Hoang-Nam et Hoellinger).
Mathey Yves (MM. Kagan et Mazières).
Mme Merour Anne, assistant (MM. Merour et Tatibouët).
M. Miniscloux Claude, ingénieur (MM. Hellin et Martino).
Mlle Monteburno Monique (MM. Chodkiewicz et Bationi).
MM. Naudot Claude, ingénieur (M. Foucry).
Nicco Adrien, ingénieur (MM. Glacet et Loucheux).
Philippot Étienne, (MM. Michel et Pannetier).
Pillot Christian, assistant (MM. Golé et Pascault).
Mme Preaux Nicole (MM. Koch et Plat).
MM. Proust Alain (MM. Étienne et Le Berre).
Roussel Jean, ingénieur (MM. Mathis et Lattes).
Mme Sanière-Karila Michèle, assistant (MM. Michel et Pannetier).
MM. Schoeni Jean-Paul, ingénieur chimiste (MM. Fleury et Guth).
Seguin Jean-Paul, assistant (MM. Bauer et Uzan).
Solgadi Daniel (MM. Courtieu et Gounelle).
Tapiéro Claude, docteur ès sciences (MM. Imbach et Barascut).
Tison Joël (MM. Mollier et Andrieu).

Veschambre Henri, chargé de recherches (MM. Dauphin et Kergomard).
Vivien Daniel, maître assistant (MM. Samuel et Huber).
Ward Peter (MM. Julia et Mansuy).

Compte rendu des séances des Sections régionales

Section de Dijon

Journée du samedi 7 avril 1973

Présidence : M. Cerutti, *Président*.

Au cours de cette Journée qui a eu lieu à la Faculté des Sciences Mirande à Dijon, les communications suivantes ont été présentées :

Aspect cinétique et morphologique de la résorption du métal au cours de la réaction de sulfuration du fer par la vapeur de soufre,
par MM. M. Lambertin et J. C. Colson

La croissance du sulfure de fer $Fe_{1-x}S$ sur des fils de 15/100 mm de diamètre conduit à la formation d'une zone évidée à l'interface métal sulfure jusqu'au degré d'avancement $\alpha = 0,6$. La cinétique est réglée par la diffusion cationique ($E = 21$ Kcal). Les tensions mécaniques provoquent alors une rupture de la couche protectrice et la réaction se poursuit alors soit par pénétration du soufre vers l'intérieur par les porosités apparues, soit par décomposition de la couche de sulfure déjà formée à son interface interne et resulfuration du métal résiduel par le soufre libéré. Ces résultats mettent en évidence l'importance des caractéristiques mécaniques des phases formées au cours de la corrosion et leur influence sur la cinétique de la sulfuration.

(Laboratoire de réactivité des solides, associé au C.N.R.S., L.A. 23)

Approche d'une systématique des lois de pression dans le cas de décompositions d'hydrates salins,
par MM. G. Bertrand, M. Lallemant et Mme G. Watelle

A partir de l'étude cinétique d'un certain nombre de déshydratations :

$$Li_2SO_4 \cdot H_2O \rightleftharpoons Li_2SO_4 + H_2O$$
$$CuSO_4 \cdot 5 H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 3 H_2O + 2 H_2O$$
$$CuSO_4 \cdot 3 H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot H_2O + 2 H_2O$$
$$Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O \rightleftharpoons Na_2B_4O_7 \cdot 2 H_2O + 8 H_2O$$

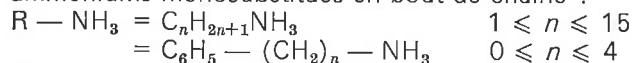
des faisceaux de courbes reliant la vitesse de déshydratation à la pression de vapeur d'eau à température constante sont tracées à plusieurs températures pour chaque hydrate. Il ressort que :

La loi anormale de vitesse (effet Smith-Topley) doit toujours exister à partir d'une certaine température quelle que soit la déshydratation étudiée. Le domaine de ralentissement de la vitesse apparaît pour un écart déterminé à l'équilibre. Cet écart et l'importance du phénomène sont fixés par le nombre de moles d'eau par mole de sel qui quittent le solide. Les phénomènes de transfert de chaleur et de gaz liés à la vitesse de la réaction elle-même doivent intervenir de manière prépondérante dans l'explication de l'effet Smith-Topley.

(Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, U.E.R. M.I.P.C., 21000 Dijon)

*Préparation et caractérisation de chlorures doubles de manganèse et d'ammoniums monosubstitués, par MM. Daoud Abdelaziz *, R. Perret **, J. E. Guerchais *** et Mme A. Thrierr-Sorel*

Dans la présente étude, nous nous sommes limités au cas des chlorures doubles de formule générale $(R-NH_3)_2MnCl_4$, contenant des groupements ammoniums monosubstitués en bout de chaîne :



Ces composés se présentent sous forme de fines plaquettes rose pâle, très minces, d'allure fréquemment rectangulaire. Elles possèdent une maille orthorhombique dans laquelle les groupements ammoniums sont parallèles à l'axe *a*, dans des sites délimités par huit ions Cl^- . Les ions Mn^{++} sont situés sur les sommets et au centre des faces. Les spectres R.P.E. et de réflectance dans le visible montrent que les ions Mn^{++} présentent un environnement octaédrique régulier dans tous les composés étudiés.

(* Centre de recherches scientifiques et techniques, Carthage, Tunis, ** Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, associé au C.N.R.S. Dijon, et *** Laboratoire de chimie minérale, Brest)

*Sulfates doubles de titane IV $M^{II}Ti(SO_4)_3$ (M^{II} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd), par MM. R. Perret * et P. Couchot ** et Mme A. Thrierr-Sorel **

Les sulfates doubles de titane IV, $M^{II}Ti(SO_4)_3$ avec $M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$, précipitent en chauffant vers 250 °C, dans l'acide sulfurique concentré, les deux sels simples pris dans le rapport stœchiométrique. Ils se présentent sous forme de fines poudres blanches en général, colorées en jaune pour les sels de manganèse et de nickel, en rose-rouge pour celui de cobalt, en bleu-violet brillant pour celui de fer. Comme le montrent leurs diffractogrammes de poudre, les sulfates doubles $M^{II}Ti(SO_4)_3$ sont isotypes et cristallisent dans une maille monoclinique semblable à celle de la variété monoclinique du sulfate ferrique ($P2_1/n$), caractérisée par une valeur de l'angle β légèrement supérieure à 90°.

(* Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, Mirande, 21000 Dijon, et ** Laboratoire de chimie physique, Faculté des Sciences, 32, rue Mégevand, 25000 Besançon)

Préparation et propriétés des vanadyl-vanadates d'ammonium. Relations entre les diverses phases, par MM. A. Vidonne, F. Théobald et J. Bernard

La méthode hydrothermale a permis de préparer cinq vanadyl-vanadates d'ammonium appelés α , β , γ , δ et ϵ qui ont été caractérisés par leur spectre R.X. L'analyse chimique a montré que la composition de ces phases pouvait varier plus ou moins selon le degré d'oxydation du vanadium, la teneur en ammoniac et la teneur en eau. Cependant, les compositions suivantes ont pu être attribuées : $(NH_4)_2V_9O_{24} \cdot xH_2O$; $(NH_4)_2V_{10}O_{25} \cdot xH_2O$; $(NH_4)_2V_8O_{20}$ et $(NH_4)_4V_6O_{16}$. La stabilité thermique de ces composés est assez faible : à l'air, en les chauffant, on obtient V_2O_5 ; sous atmosphère confinée, on obtient, toujours à des températures supérieures à 350°, des oxydes de vanadium dans lesquels le degré d'oxydation du vanadium est inférieur à celui du produit de départ par suite de réductions dues à l'ammoniac; mais, quand l'ammoniac est éliminé rapidement, on peut arriver à des oxydes dans lesquels le vanadium a le même degré d'oxydation que dans le produit initial. Par voie sèche, on ne peut pas passer d'un

vanadyl-vanadate d'ammonium à un autre. Par contre, sous certaines conditions hydrothermales, on peut passer de δ à α , de δ à γ et de γ à δ .

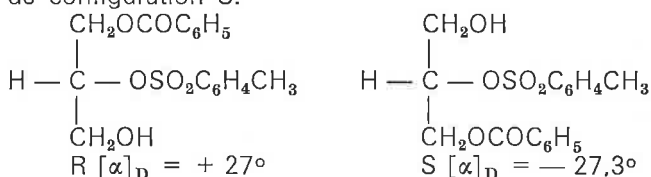
Des monocristaux ont été obtenus pour γ et δ . La maille de ces phases est monoclinique. Par comparaison avec $Cu_xV_2O_5(\epsilon)$ et $Ag_xV_2O_5(\delta)$, une structure a pu être proposée pour δ . Enfin, $(NH_4)_4V_6O_{16}$ a une structure voisine de $K_2V_3O_8 - \phi$.

(Laboratoire de chimie-physique, Faculté des Sciences et des Techniques, 32, rue Mégevand, 25000 Besançon)

Préparations des deux inverses optiques d'un diester-1,2 du glycérol, par MM. C. Morpain et Mlle M. Tisserand

La préparation des esters actifs du glycérol est délicate à cause, d'une part, de la facilité de transposition des groupements acyloxy et, d'autre part, de la racémisation toujours possible des composés au cours des diverses étapes de la synthèse.

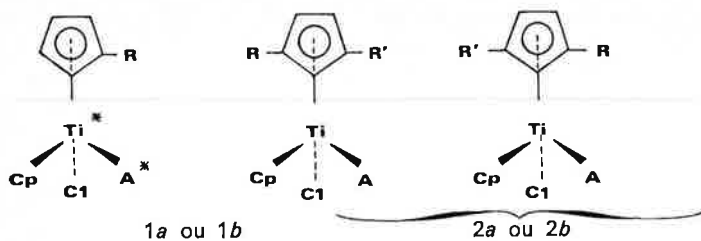
A partir du diacétone-1,2, 5,6-D-mannitol, nous effectuons les opérations suivantes :
Coupure oxydante au tétracétate de plomb, puis réduction \rightarrow acétone glycérol $[\alpha]_D = +12,6^\circ$ (substance);
Benzoylation \rightarrow le benzoyl-1 acétone-2,3 glycérol $[\alpha]_D = +12,3^\circ$ (substance);
Hydrolyse \rightarrow benzoyl-1 glycérol $[\alpha]_D = -15,5^\circ$ (pyridine);
Tritylation \rightarrow benzoyl-1 trityl-3 glycérol $[\alpha]_D = -16,5^\circ$ (pyridine);
Tosylation \rightarrow benzoyl-1 tosyl-2 trityl-3 glycérol $[\alpha]_D = -21,2^\circ$ (pyridine);
Hydrogénolyse \rightarrow benzoyl-1 tosyl-2 glycérol $[\alpha]_D = -27^\circ$ (pyridine) $F = 88^\circ$.
La configuration R du benzoyloxy-3 *p*-toluenesulfonyloxy-2 propanol-1 $F = 88^\circ$ $[\alpha]_D = -27^\circ$ est établie sans ambiguïté étant donné que la configuration absolue de l'acétone glycérol est connue.
A partir du dibenzoyl-1,6-D-mannitol $[\alpha]_D = +15,5^\circ$ nous effectuons les transformations suivantes :
Condensation de l'acétone en présence de $CuSO_4 \rightarrow$ dibenzoyl-1,6 acétone-3,4-D-mannitol $[\alpha]_D = +24,5^\circ$ (pyridine);
Tosylation \rightarrow le dibenzoyl-1,6 ditosyl-2,5 acétone-3,4-D-mannitol $[\alpha]_D = +27^\circ$ (chloroforme);
Hydrolyse \rightarrow le dibenzoyl-1,6 ditosyl-2,5-D-mannitol $[\alpha]_D = -32,8^\circ$ (chloroforme);
Coupure oxydante au métapériodate, puis réduction \rightarrow le benzoyl-1 tosyl-2 glycérol $F = 88^\circ$ $[\alpha]_D = -27,3^\circ$ (pyridine) énantiomère du précédent et par conséquent de configuration S.



(Laboratoire de chimie appliquée, 32, rue Mégevand, 25000 Besançon)

Chiralité autour d'un atome de titane pseudo-tétraédrique : diastéréoisométries dans la série du titanocène (types Ti^ , $C^* - \sigma$ et Ti^* , $P^* - \pi$), par MM. F. Le Moigne, A. Dormond et J. Tirouflet*

En réalisant deux réactions de substitution convenables sur $CpTiCl_3$, on accède à des couples de diastéréoisomères. Pour tous ces couples, l'atome de titane a un environnement pseudo-tétraédrique asymétrique. Le deuxième élément chiral peut être un substituant asymétrique porté par le substituant A, σ lié (type



Ti*, C* — σ) ou présenter une asymétrie intrinsèque d'origine plane (type Ti*, P* — π).

Les dérivés suivants ont été isolés :

1a ou 1b A = —OC₆H₃CHC₆H₅ (*ortho*) ; R = —CHMe₂

2a ou 2b A = —OC₆H₃(CH₃)₂(2,6) ; R = CH₃ ;
R' = CMe₂C₆H₅

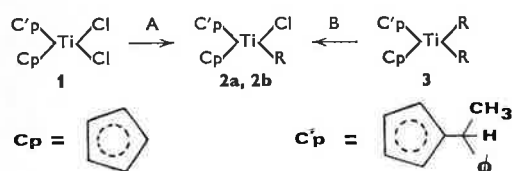
et A = —OC₆H₃(CH₃)₂(2,6) ; R = CH₃ ;
R' = CHMe₂

(Laboratoire de polarographie organique, associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences Gabriel, 6, boulevard Gabriel, 21000 Dijon)

Chiralité autour d'un atome de titane : diastéréoisomérisation dans la série du titanocène (type Ti, C* — π),*
par MM. J. C. Leblanc et C. Moïse

On accède à deux couples de diastéréoisomères de la classe Ti*, C* — π (l'un des anneaux cyclopentadiéniques porte un carbone asymétrique) selon deux voies :
au départ du composé 1 en réalisant une monosubstitution d'un atome de chlore par le crésolate de sodium (2 R = —OC₆H₄CH₃) ou par le chlorure de phénylmagnésium (2 R = C₆H₅) : voie A.
au départ des dérivés disubstitués symétriques 3 par action de l'acide chlorhydrique en solution benzénique : voie B.

Quelle que soit la voie utilisée, on obtient les diastéréoisomères 2a et 2b en proportions identiques. La substitution de l'atome de chlore par le méthylate de sodium conduit, au départ de chaque diastéréoisomère 2a et 2b (R = C₆H₅), au mélange des deux diastéréoisomères disubstitués en quantités sensiblement égales. L'interprétation de ces résultats est actuellement en cours d'étude.



(Laboratoire de polarographie organique, associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences Gabriel, 6, boulevard Gabriel, 21000 Dijon)

Section de Mulhouse

Réunion du vendredi 27 avril 1973

Présidence : M. G. Riess, Président.

Au cours de cette réunion qui a eu lieu à 17 heures à l'amphithéâtre de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse, les communications suivantes ont été présentées :

La méthode des thermocourants de dépolarisation et son application à l'étude de l'adsorption d'eau par la silice,
par Mme F. Ehrburger et M. J. B. Donnet

La méthode des thermocourants de dépolarisation est particulièrement intéressante dans l'étude des phénomènes d'adsorption de liquides polaires sur des substances diélectriques à grande surface telle que la silice.

Après un bref rappel de cette méthode, on présente les résultats obtenus sur des silices aérosil de différentes teneurs en eau : plusieurs pics de thermocourants de dépolarisation ont été séparés, dans l'intervalle de température de — 193 °C à — 90 °C et les énergies d'activation correspondantes ont été mesurées. On étudie la variation de l'intensité de ces pics en fonction de la teneur en eau de la silice et on montre en particulier l'existence d'une discontinuité lors de la formation de la monocouche.

(Centre de recherches sur la physico-chimie des surfaces solides,
C.N.R.S., 24, avenue du Président-Kennedy, 68200 Mulhouse)

Action du dioxyde de carbone sur les supéroxydes de sodium et de potassium,
par MM. A. Chantreaux et A. Hatterer

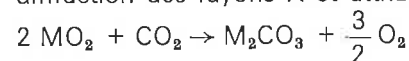
L'action du dioxyde de carbone sur les superoxydes alcalins conduirait, comme l'a montré Harcourt dès 1862, à la formation de carbonate et à un dégagement d'oxygène. Cette propriété des superoxydes, considérée alors comme sans intérêt, est redevenue d'actualité et suscite de nombreux travaux.

Les conditions opératoires de notre étude diffèrent notablement de celles utilisées lors des travaux analogues déjà publiés (humidité du réactif gazeux de l'ordre de 5 p.p.m., circulation du fluide en circuit fermé).

L'évolution des systèmes réactionnels est suivie par thermogravimétrie selon Mac Bain, avec un dispositif permettant l'introduction des échantillons de superoxyde sous atmosphère contrôlée.

L'étude cinétique montre que le superoxyde de sodium est plus réactif que son homologue potassique dans des conditions opératoires comparables (granulométrie, masse de superoxyde engagée, pression de fluide).

L'introduction d'un facteur « forme » pour les échantillons permet de conclure que la réactivité des superoxydes de sodium et de potassium est proportionnelle à la pression dans l'intervalle étudié (100 à 400 Torr). Le coefficient de proportionnalité s'avère nettement plus élevé dans le cas du superoxyde de potassium. La formation de carbonate, mise en évidence par diffraction des rayons X et attribuée à la réaction



entraînerait une diminution de poids des échantillons, alors qu'expérimentalement une prise de poids de 8 à 15 % est toujours observée.

La plausibilité et l'influence quantitative de quelques hypothèses permettent de conclure que, seule la formation de produits percarbonatés peut expliquer le phénomène ; l'adsorption d'eau et de dioxyde de carbone, quoique probable, ou la formation de sesquicarbonate, n'ont pas une influence quantitative suffisante.

(Laboratoire de chimie minérale appliquée, École supérieure de chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred-Werner, 68 Mulhouse)

Réunion du vendredi 1^{er} juin 1973

Présidence : M. G. Riess, Président.

Cette réunion a eu lieu à l'amphithéâtre de l'École Supérieure de Chimie, à 17 h 30, les communications suivantes ont été présentées :

Étude de l'adsorption gazeuse par la méthode K,
par MM. J. B. Donnet, L. Kobel et A. Sevenster

Une méthode d'étude de l'adsorption gazeuse différente des méthodes volumétriques classiques est décrite. Elle est basée sur le tracé de petites portions de l'isotherme de compressibilité du gaz. La pente K de la tangente à cette isotherme peut être reliée à la quantité

adsorbée et à la dérivée de cette dernière par rapport à la pression.

Cette nouvelle technique est très sensible et permet de mettre en évidence des adsorptions très faibles (hélium à 20 °C par exemple). Il est ainsi possible de connaître l'allure de certaines isothermes d'adsorption et de détecter des particularités qui échappent normalement à l'investigation. Enfin, les courbes K tracées en fonction de la pression sont des branches d'hyperbole en présence d'un adsorbant non poreux; tracées en présence d'une substance poreuse, ces mêmes courbes montrent des minima caractéristiques de la dimension de chaque catégorie de pores.

L'étude de l'adsorption d'hélium à 20 °C sur une série de verres poreux permet de relier le rayon moyen r des pores aux pressions P_0 correspondant aux minima par une relation de la forme

$$\ln P_0 = -\frac{A}{r} + B$$

Cette relation rappelle l'équation de Kelvin, bien que les conditions expérimentales et les valeurs des constantes A et B excluent tout phénomène de liquéfaction capillaire.

(Centre de recherches sur la physico-chimie des surfaces solides, C.N.R.S., 24, avenue du Président-Kennedy, 68200 Mulhouse)

Étude spectroscopique d'une série de colorants dérivés d'hydroxy-6 diméthyl-1,2 indazolium (1), par MM. J. P. Biava * et J. Faure

L'étude spectroscopique d'une série de colorants dérivés de phénylazo-7 hydroxy-6 diméthyl-1,2 indazolium a été entreprise en vue de la détermination ultérieure de leurs « solidités lumière » lorsqu'ils sont teints sur textiles acryliques.

La tautomérie « azo-hydrazone » présentée par ces colorants a été examinée à l'aide des spectroscopies I.R. et U.V.

Les méthodes spectroscopiques permettent d'autre part de calculer les pK de ces colorants, ainsi que la constante et les grandeurs thermodynamiques de l'équilibre.

L'influence des substituants (nature et position) est étudiée. Une tentative de corrélation couleur-substituant a été faite.

(1) P.C.U.K., Division colorants. Laboratoire central de recherches, 93200 Saint-Denis.

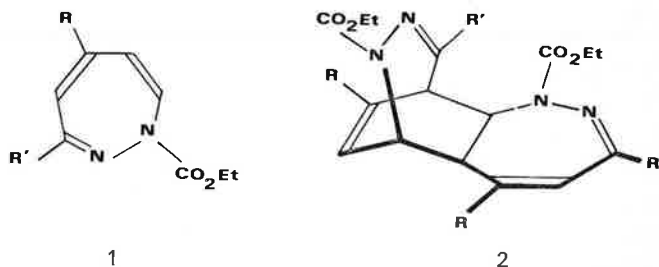
(Laboratoire de photochimie générale, École Supérieure de Chimie, 3, rue Alfred-Werner, 68093 Mulhouse Cédex)

Dimérisation acido-catalysée des N-carbéthoxy (1H)-diazépines-1,2,

par Mme B. Willig * et M. J. Streith

Les (1H)-diazépines-1,2 1, obtenues par photoisomérisation d'amidures de pyridinium, conduisent à une réaction de dimérisation sous l'action d'un catalyseur électrophile, tel qu'un acide de force moyenne ou un acide de Lewis. C'est ainsi que le dimère 2 résulte d'une cycloaddition acido-catalysée du type Diels-Alder. La dimérisation thermique n'est pas observée; en effet, par chauffage des diazépines, la liaison N—N est rompue et on obtient des diène-amino-nitriles isomères. Le catalyseur acide influe sur la réactivité de la double liaison C₆—C₇; l'étude du spectre de R.M.N. à 100 MHz et des réactions d'hydrogénation partielle du dimère nous ont permis de démontrer l'existence d'une interaction entre les électrons π de la fonction énamine et ceux de la fonction butadiénique d'une seconde molécule de diazépine.

On obtient les meilleurs rendements en dimère à partir d'une diazépine méthylée en C—5.



(Laboratoire de photochimie organique, associé au C.N.R.S., École Supérieure de Chimie de Mulhouse, Centre Universitaire du Haut-Rhin, 68093 Mulhouse Cédex)

Section de l'Ouest

Réunion du vendredi 18 mai 1973

Présidence : H. Quiniou.

Au cours de cette réunion qui a eu lieu à l'U.E.R. des sciences de Nantes, M. C. Th. Pedersen (Université d'Odense, Danemark) a prononcé une conférence intitulée :

Electrochemistry and photochemistry of 1,2-dithiole derivatives.

Demandes et offres diverses

J. F. ing. chim. 42 ans, grande expérience chimie anal. (industrie pharmaceutique), allemand courant, anglais, cherche situation. Écrire Société Chimique n° 176.

A vendre :

Traductions anglaises des revues soviétiques suivantes : Chemistry of Heterocyclic Compounds, mars 1967 à juin 1968.

Journal of Applied Spectroscopy, juillet 1966 à août 1968.

Mendeleev Chemistry Journal, mai 1966 à décembre 1970.

Moscow University Chemistry Bulletin, mai 1966 à décembre 1969.

Moscow University Physics Bulletin, mai 1966 à décembre 1970.

Soviet Materials Science, mars à octobre 1968.

Soviet Physics Journal, mars 1966 à décembre 1967.

Soviet Progress in Chemistry, juillet 1966 à décembre 1967.

Theoretical and Experimental Chemistry, mars 1967 à novembre 1968.

Écrire à la Société Chimique de France n° 178.

A vendre :

Un cutter quasi neuf, ayant très peu servi « Schneidmischer Kramer

& Grebe » 150 litres, moteur 44/61 CV.

Écrire à S.A. Castaigne, 195, route d'Espagne, 31023 Toulouse.

A vendre :

1 lot de 618 cages se décomposant comme suit :

Cages à lapins :

a) Aluminium (ref. 35012 Stigma) : 59 cages : 52,5 × 40,5 × 36 cm très bon état.

b) Galvanisées :

99 cages : 51 × 40,5 × 36,5 cm bon état.

Cages à rats :

a) Aluminium :

80 cages : 44 × 29 × 33 cm bon état.

215 cages : mêmes dimensions que ci-dessus, rénovées.

b) Inox (ref. 15008 Stigma) :

94 cages : 42,5 × 28,5 × 35 cm très bon état.

71 cages : mêmes dimensions que ci-dessus, bon état.
Écrire à S.A. Castaigne, 195, route d'Espagne, 31023 Toulouse.

Doct.-Ing., 29 ans, 3 ans d'expérience synth. pharmaceutique et méthodes phys. analyse, cherche sit. labo recherches Paris ou rég. paris.
Écrire Société Chimique n° 179.

Vends Bull. Soc. chim. 1935 à 1969 inclus, complet, relié marocain. Écrire Société Chimique n° 180.

A vendre Bull. Soc. Chim. 1963 à 1972.
Faire offre en téléphonant à 738.67.58.

A vendre :
Un réacteur destiné à réaliser des synthèses par voie photochimique, type « RS preparative photochemical reactor » avec tous ses accessoires. Matériel neuf n'ayant jamais servi.
Écrire Société chimique n° 181.

J. F., 25 a., doct. 3^e cycle en chimie org., anglais, notion allemand, 5 a. expérience synthèse, cherche sit.,

labo. recherches ou industrie. Écrire Société Chimique n° 182.

J. F. 25 a., maîtrise biochimie avec certif. de chim. org.; monitrice de chim. org. durant 1 a. en Fac., cherche poste technicienne sup. chimie ou biochimie. Écrire Soc. Chimique n° 183.

Offre de situation :
Centre de recherches, Soc. imp., banlieue nord Paris, propose poste synthèse org. à ing. grande École, doctorat, libéré O.M., connaissances all. et angl. souhaitées. Écrire Soc. Chimique n° 184.

