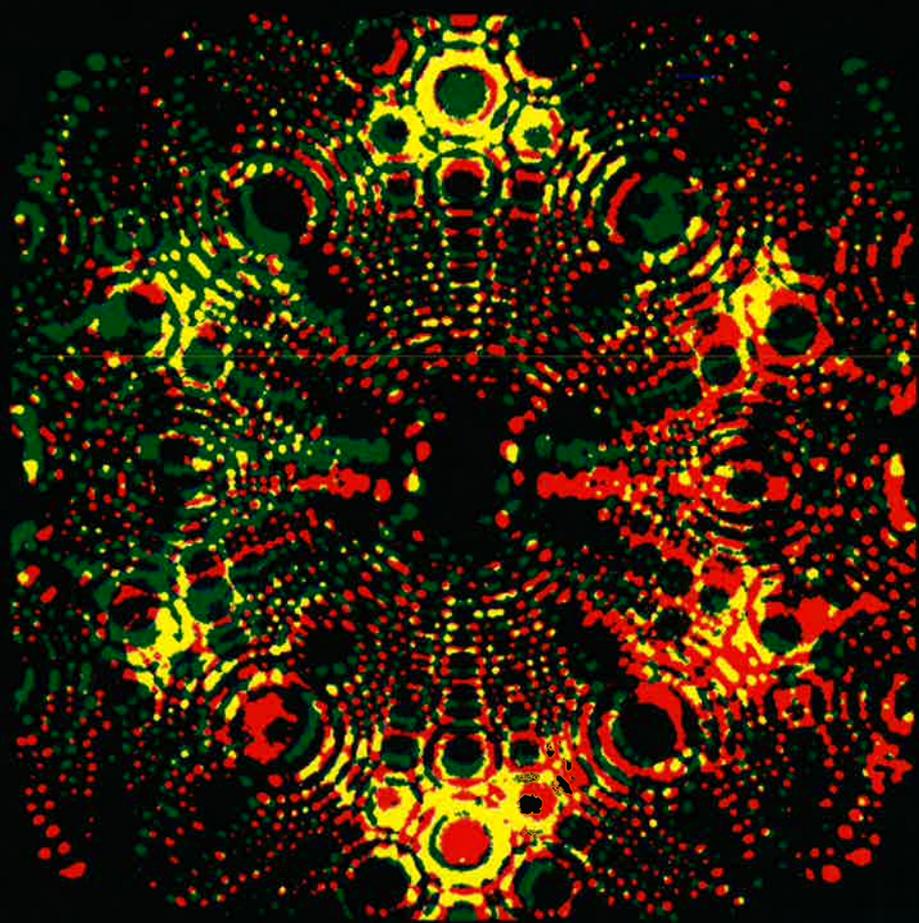


**L'actualité  
chimique**

publiée  
par la  
Société  
Chimique  
de France

novembre 1973

n° 6





# Nouvel établissement commercial PROLABO

au 65, boulevard RICHARD-LENOIR Paris XI<sup>e</sup>

PROLABO vient d'ouvrir le 17 septembre 1973 un nouvel établissement commercial qui offre aux laboratoires un ensemble de services sans doute unique en France et même en Europe continentale.

Dans des bâtiments neufs, dont l'architecture et l'aménagement interne sont justement adaptés à leur destination, sont rassemblés des services d'accueil, de renseignements et de vente, autour d'une spacieuse *salle d'expositions* donnant sur le boulevard Richard-Lenoir. Un *parking* situé au premier sous-sol, relié directement au hall d'accueil par ascenseur, attend les véhicules des visiteurs. L'établissement est *ouvert sans interruption de 8 h 15 à 17 h 15 du lundi au vendredi*.

Les *Services de vente* dits "Chalands" et les *Services de livraisons* disposent d'un *stock* de marchandises exceptionnel : le *magasin d'appareils de laboratoires* est le magasin central de PROLABO, offrant le maximum de possibilités (plus de 10000 articles en stock). Le *magasin de produits chimiques* tient en stock pour enlèvement immédiat 3000 produits différents. D'autres produits peu courants peuvent être approvisionnés sous 24 heures à partir des magasins principaux de PROLABO à Vitry-sur-Seine.

Les *guichets de renseignements* technico-commerciaux ont pour rôle d'informer la clientèle sur les *prix*, sur les *marchandises disponibles*, sur les *commandes en cours d'exécution*; ils distribuent documentation et *catalogues*. Une équipe nombreuse de techniciens et d'ingénieurs est présente sur place, pour donner des renseignements techniques, effectuer des *démonstrations* d'appareils ou des essais en laboratoire. Ils disposent d'*ateliers de service et de réparations*.

Le magasin d'exposition de PROLABO *rue des Ecoles* vient d'être fermé, car le nouveau magasin du Boulevard Richard-Lenoir offre une surface beaucoup plus grande et des possibilités de stationnement incomparablement meilleures.



**NOUVEAU NUMERO  
DE TELEPHONE**

**(1) 355.44.88**

**PROLABO**

**Siège social : 12, rue Pelée PARIS XI<sup>e</sup>**

**Télex : 68566 PROLABO PARIS**

**Adresse postale :**

**B.P. 200 - 75526 PARIS CEDEX 11**

\* au 65, boulevard RICHARD-LENOIR Paris XI<sup>e</sup>

# Nouvel établissement commercial PROLABO



#### Pour venir en voiture légère :

Prendre le boulevard Richard-Lenoir depuis le boulevard Voltaire vers la Bastille, tourner à droite dans la rue Pelée, puis à nouveau à droite dans la voie nouvelle, et descendre dans le parking souterrain (hauteur limite 2,35 m) PROLABO indiqué par des pancartes fléchées. Le parking communique par ascenseur avec le hall d'accueil.

#### Pour venir en camion :

Les chargements et déchargements s'effectuent sur les quais au 12, rue Pelée et au début de la voie nouvelle.

#### Pour venir en métro :

La station RICHARD-LENOIR, sur la ligne PANTIN - PLACE D'ITALIE, est en face de l'entrée du hall d'accueil au 65, boulevard Richard-Lenoir.

Les différents services offerts à la clientèle de PROLABO dans ce nouvel ensemble sont détaillés dans le tableau ci-dessous.

Les repères A, B, C, D, renvoient au plan de situation.

#### A 65, bd Richard-Lenoir :

Hall d'accueil et magasin d'expositions, laboratoire de démonstrations, magasins de vente de produits chimiques et d'appareils de laboratoire, bureaux commerciaux, comptabilité clients et fournisseurs.

#### B Dans la voie nouvelle :

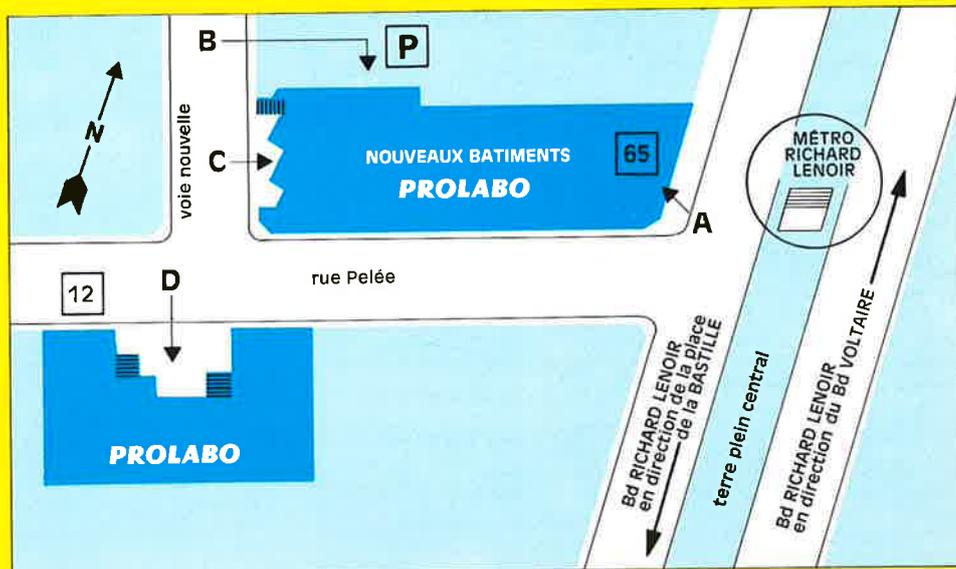
A 50 m à droite, entrée du parking des clients.

#### C Dans la voie nouvelle :

Au coin de la rue Pelée, quai d'enlèvement des commandes préparées.

#### D Au 12, rue Pelée, dans la cour :

Réception des appareils de laboratoire. Expédition des appareils de laboratoire.



**NOUVEAU NUMERO  
DE TELEPHONE  
(1) 355.44.88**

# PROLABO

Siège social : 12, rue Pelée PARIS XI<sup>e</sup>

Télex : 68566 PROLABO PARIS

Adresse postale :

B.P. 200 - 75526 PARIS CEDEX 11

# SAVEZ-VOUS QUE ...

**Petrosynthèse** = 35 % Compagnie Française de Raffinage + 35 % Chevron Chemical + 30 % Atlantique - Progil - Petrochimie

**Atlantique-Progil-Petrochimie** = 50 % Antar + 50 % Progelec

**Progelec** = 50 % Pechiney-Ugine-Kuhlmann + 50 % Rhône Progil

**Rhône-Progil** = 93 % Rhône Poulenc S.A. + 7 % Pechiney-Ugine-Kuhlmann

Si oui, notre proposition ne vous concerne pas.  
**Si non, nous vous offrons un document "unique"** indispensable à votre parfaite connaissance des structures financières de la chimie française, un document complet sur les alliances dans l'industrie chimique, vous permettant, d'un seul coup d'œil, de comparer les rapports de force entre les grands groupes, ou noter les modifications récentes.

Ce document, vous pouvez l'acquérir dès maintenant :

## STRUCTURES FINANCIÈRES DE LA CHIMIE EN FRANCE

**Sa présentation ?** La plus pratique et la plus claire qui soit : une carte murale polychrome - trilingue (français-allemand-anglais) au format 120 cm x 80 cm.

**Son prix :** 65 F ttc pour une commande de 10 cartes ou plus : 33 F ttc l'unité.

Retournez-nous, dans les délais les plus brefs, le bulletin de commande ci-dessous.

## STRUCTURES FINANCIÈRES DE LA CHIMIE EN FRANCE

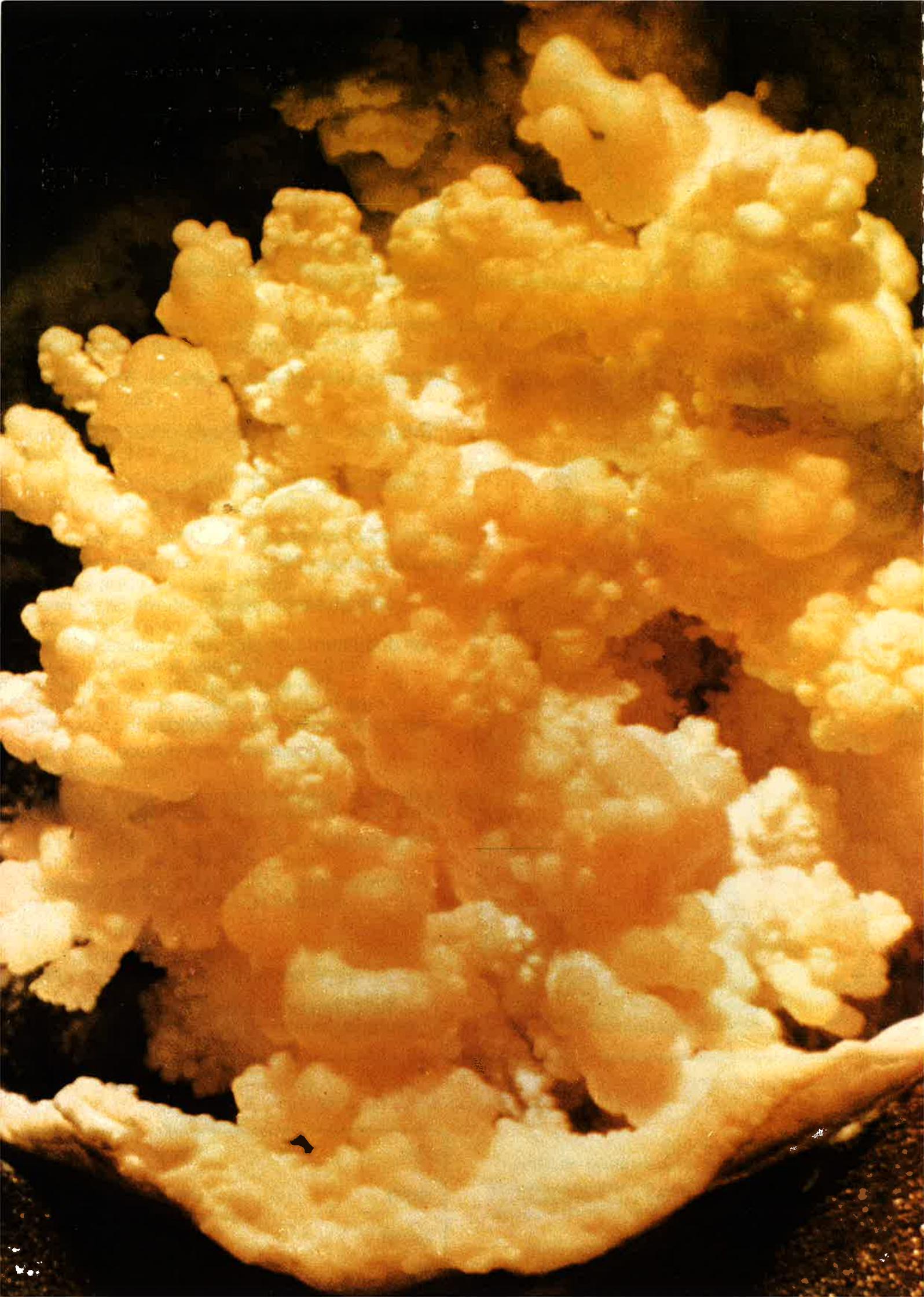
### bon de commande

à adresser à : Informations Chimie - 5, rue Jules lefebvre - 75-paris 9<sup>e</sup>

Je désire recevoir  cartes murales des **STRUCTURES FINANCIÈRES DE LA CHIMIE EN FRANCE** au prix unitaire de  65 F ttc (jusqu'à 9 exemplaires)  33 F ttc (10 exemplaires ou plus)

Je règle la somme de  F par  chèque postal au nom de SETE (ccp parls 25 189.21), ci-joint  chèque bancaire au nom de SETE, ci-joint  virement international  sur présentation de votre facture en  exemplaires

nom	fonction
société	activité de la société
adresse	
ville	pays



## Sommaire

- 3 Point de vue**  
*Vers la théorie de l'homme*  
par Pierre Vendryès
- 6 Faisons le point**  
*Photochimie. II. Photoisomérisation de composés aromatiques. A. Composés à 6 chaînons*  
par Alain Lablache-Combier
- 15 Le laboratoire**  
*Hommes et laboratoires. Observation psycho-sociale d'un laboratoire*  
par Pierre Tap
- 23 Enseignement**  
*A propos de la non directivité*  
par Louis Not  
*Le congrès de Wrocław*  
par Robert Guillaumont
- 28 Les livres**  
Analyses des livres reçus
- 39 Pages d'histoire**  
*Priestley*  
par Chemicus
- 43 Nouvelles de l'étranger**  
*L'association des chimistes autrichiens*  
par Françoise Beer-Poitevin
- 46 Courrier des lecteurs**
- 48 Communiqués et informations**  
Appels d'offres de la D.G.R.S.T.
- 56 Informations S.C.F.**  
Réunions  
Communiqués S.C.F.  
Demandes et offres diverses  
Sommaires des fascicules de septembre-octobre du Bulletin de la S.C.F.

Chimie de la combustion  
et des hautes températures (Orléans).

Résidus de la Combustion du sodium.  
Mélange des oxydes  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

## 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'I.U.P.A.C.  
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 Moureu  
Membre de l'Institut  
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.

### **Vers la théorie de l'homme \***

**par Pierre Vendryès**

*Ce livre a un but très précis : contribuer à faire passer la connaissance de l'homme à son état théorique. Une telle mutation intellectuelle est, pour l'homme, une étape décisive, puisqu'il s'agit de la connaissance qui est prioritaire pour lui, celle de lui-même, et qu'il s'agit de situer cette connaissance à un niveau hautement intellectuel.*

*Une première donnée, à la fois expérimentale et théorique, va servir de point de départ.*

#### **1. Le mouvement brownnoïde de l'homme et des animaux**

*Cette variété de mouvement, que j'ai qualifié de brownnoïde, jouera dans l'élaboration de la théorie de l'homme le rôle privilégié qu'a joué, dans l'élaboration de la Mécanique classique, la chute des corps. Ces deux mouvements sont des données de l'expérience courante et leur importance tient à ce que leur interprétation est à l'origine de vastes constructions théoriques. Mais ils diffèrent en ce que les structures intellectuelles qui sont nécessaires pour faire leur théorie, sont différentes.*

*La chute des corps par rapport à la terre : la trajectoire est une ligne droite verticale, tracée du point de départ au point d'arrivée. Or, 1) une et une seule droite relie deux points, que peuvent relier une infinité de courbes ; 2) une et une seule perpendiculaire peut être abaissée d'un point sur un plan, alors qu'une infinité d'obliques peuvent être abaissées ; 3) un et un seul sens est suivi, de haut en bas. Conclusion : entre la trajectoire du corps et son système de référence terrestre les relations sont déterministes. En effet, un processus déterministe se réalise d'une et d'une seule manière.*

*Le mouvement brownnoïde de la mouche par rapport à un lustre ou celui du chauffeur de taxi par rapport au plan de Paris : leur description est tout à fait différente. Avant tout déplacement, le système a le choix entre une multiplicité de directions simultanément possibles. Au moment du déplacement, une seule de ces directions pourra être suivie, à l'exclusion de toutes les*

\* Nous remercions M. Pierre Vendryès, auteur du livre « Vers la théorie de l'homme » édité par les Presses Universitaires de France, d'avoir rédigé cet article pour les lecteurs de l'Actualité Chimique. De cet ouvrage M. Jean Fourastié a écrit : « Cette œuvre est l'une des grandes œuvres du 20<sup>e</sup> siècle ».

autres. Cette description comporte obligatoirement deux phases. Ce sont les deux phases par lesquelles il convient de décrire le processus aléatoire. Entre un système, animé d'un mouvement brownien, et son système de référence les relations sont aléatoires. Formellement, le mouvement brownien ressemble au mouvement brownien d'une particule dans un fluide. Jean Perrin, dans des expériences célèbres, a mis en évidence le caractère objectivement aléatoire du mouvement brownien, par rapport à son système de référence. Avec R. Malterre, j'ai refait en 1953 le même type d'expérience sur le vol de la mouche et la trajectoire d'un chauffeur de taxi parisien.

## II. L'autonomie

Les descriptions de la chute des corps et du mouvement brownien diffèrent donc radicalement. Elles font appel à deux concepts très différents : celui de déterminisme et celui d'aléatoire.

Ces deux mouvements diffèrent aussi radicalement par leur nature. A l'origine de cette divergence, il y a une raison profonde, dont la découverte sera l'apport majeur de la physiologie théorique : par rapport au plan de Paris, le chauffeur de taxi est autonome, mais le corps qui tombe ne l'est pas par rapport au champ de pesanteur. Pour qu'un système soit animé d'un mouvement brownien, deux conditions sont nécessaires :

1) le système doit être autonome par rapport à son système de référence ; 2) le système de référence doit n'exercer aucune influence directionnelle et causale sur le système en mouvement.

D'où l'énoncé que j'ai placé au fondement de la connaissance théorique de l'homme :

En acquérant son autonomie par rapport au milieu extérieur, l'homme acquiert la possibilité d'entrer avec lui en relations aléatoires.

Les expériences sur le mouvement brownien ont été l'une des vérifications expérimentales qui ont permis de valider cet énoncé.

## III. L'autonomie physiologique

Après avoir ainsi mis en valeur le concept d'autonomie, il faut l'analyser en lui-même.

Et, d'emblée, il faut reconnaître une distinction très importante entre l'acquisition et l'usage de l'autonomie.

Cette distinction doit avoir une grande valeur pour la physiologie. Car il faut présenter l'ensemble de la physiologie sous deux rubriques :

1. Les fonctions d'acquisition de l'autonomie. Ce sont celles que l'on réunit en général sous le nom de fonctions de nutrition : digestion, respiration, sécrétions, circulation, ...

2. Les fonctions d'usage de l'autonomie. Ce sont celles que l'on réunit sous le nom de fonctions de relation : physiologie ostéo-articulaire et neuromusculaire.

La terminologie de la physiologie doit, par conséquent, être rénovée. Cette transformation est d'une grande signification.

### 1. L'acquisition de l'autonomie.

L'autonomie, en effet, résulte d'une acquisition. Voilà même l'une des découvertes majeures de la physiologie théorique. L'être vivant doit acquérir son autonomie par rapport au milieu extérieur, dont il fait partie et dont il ne peut se passer. En effet, il n'y a pas de matière vivante ; il n'y a que de la matière à l'état vivant. Un problème très subtil et complexe, mais fondamental et vital, se pose donc à l'être vivant.

Dans ce domaine, le premier grand maître a été

Claude Bernard, le créateur de la physiologie générale. A la condition de bien comprendre son œuvre, on constate que l'essentiel a été de décrire les mécanismes par lesquels l'animal maintient la constance de son sang malgré les variations du milieu extérieur dont il dépend, et, de cette manière acquiert son autonomie par rapport à lui. C'est ce que Claude Bernard qualifiait de « vie constante et libre ». Les deux mécanismes principaux de cette acquisition sont : les mises en réserve et les mécanismes régulateurs.

La physiologie théorique ajoute à cette conception une notion fondamentale, que j'ai présentée dès 1942 : le rôle contre-aléatoire du jumelage des réserves et des régulations. En effet, le milieu extérieur agit sur l'être vivant sous la forme de perturbations, qui sont aléatoires. Aux régulations doivent être adjointes des réserves fonctionnelles, qui leur permettent d'intervenir dans tous les cas possibles, malgré l'aléatoire des perturbations.

### 2. L'usage de l'autonomie.

Réserves et régulations sont des mécanismes qui existent réellement dans les êtres vivants. Il fallait préciser la nature du mécanisme qui, réellement, sert aux animaux à user de leur autonomie motrice et à se mouvoir librement dans leur milieu extérieur.

Ces mécanismes existent : ce sont les articulations qui jouent entre les os.

En 1963, j'ai montré l'importance de la relation articulaire. En effet, un mécanisme articulé permet à l'animal d'entrer en relations cinématiques aléatoires avec son milieu extérieur. Et cela, parce que la relation articulaire se décrit sur le même patron que la relation aléatoire.

Deux os articulés peuvent, à tout moment futur, prendre l'un par rapport à l'autre une multitude de positions simultanément possibles. Mais, bien sûr, à ce moment même, ils ne peuvent prendre que l'une de ces positions, à l'exclusion de toutes les autres. Une articulation fonctionne donc selon les deux phases du processus aléatoire.

Cette interprétation théorique de la physiologie articulaire, en montrant que l'animal possède effectivement les outils qui lui permettent d'entrer en relations motrices aléatoires avec son milieu extérieur, apporte une puissante confirmation aux thèses fondamentales de la physiologie théorique.

En conclusion, la théorie de l'autonomie vient d'établir ses premiers fondements. La science de l'autonomie doit prendre place parmi les sciences théoriques. Et la physiologie doit s'affirmer, délibérément, science de l'autonomie.

## IV. L'autonomie intellectuelle

Sur ces bases va s'élever la théorie de l'homme, dans son ensemble. Car l'homme est être pensant autant, et même plus et mieux, qu'être vivant. Et à son activité intellectuelle, elle-même, il faut reconnaître la propriété d'autonomie.

1. A la lumière de ce qui précède, il est facile de mettre en évidence cette autonomie intellectuelle. Pour se transmettre, la pensée s'extériorise sous la forme du langage. Or, les transmissions linguistiques sont effectuées par des mécanismes articulés. Il y a longtemps que l'on parle du langage articulé.

De même, les machines informatiques, qui effectuent des opérations d'origine intellectuelle, les réalisent à l'aide de mécanismes articulés. Par exemple, toutes leurs opérations se font à l'aide d'organes de commutation, dont chaque acte fonctionne selon les deux phases du

processus aléatoire, avec deux cas possibles, les deux signes du langage binaire.

La fonction linguistique et la fonction informatique prouvent, en se réalisant grâce à des mécanismes articulés, qu'elles sont au service d'une activité autonome.

2. Quand on analyse en elle-même l'activité intellectuelle, on peut mettre en évidence sa propriété d'autonomie.

En effet, l'acte intellectuel élémentaire est le penser par idée générale. Or, une idée générale intègre une multiplicité d'exemples particuliers, simultanément. Ces multiples exemples sont indéterminés au niveau de l'idée générale, puisque chacun d'eux ne peut faire partie de l'idée générale qu'à la condition d'avoir perdu tous les caractères particuliers qui le distinguent des autres exemples. Réciproquement, au moment de choisir un exemple de cette idée générale, il faut le présenter avec toutes ses caractéristiques, donc il faut exclure tous les autres exemples, qui ont, chacun, leurs propres particularités distinctives. Par conséquent, le penser par idées générales fonctionne selon les deux phases du processus aléatoire.

Par exemple, au moment où l'on choisit la colombe comme exemple particulier de l'idée générale de Vertébré, on exclut toute autre espèce, baleine ou lézard.

3. Mais l'autonomie intellectuelle est encore plus évidente à son niveau supérieur, celui de la création intellectuelle.

La création des concepts est une activité intellectuelle autonome. Elle consiste en une création de signification. Elle joue sur la signification des mots, au niveau que les linguistiques, à la suite de de Saussure, nomment : le signifié.

Étant autonome, cette activité entre en relations aléatoires, d'une part, avec le signifiant, le mot qui l'exprime, et, d'autre part, avec la réalité de la chose, que le mot représente par sa définition. Et cette activité créatrice, en rendant peu à peu la définition du mot adéquat à la réalité de la chose, crée la vérité.

4. La théorie de l'homme, grâce à ses concepts fondamentaux, l'autonomie et la relation aléatoire, a pour conséquence de donner une structure fondamentale

commune à des disciplines humaines diverses : cybernétique, informatique, linguistique, stratégie, économie, gestion des entreprises, histoire, ... Elle propose même, d'une manière générale, un but à la politique : assurer l'autonomie par rapport au milieu extérieur de l'ensemble des hommes et de chacun des hommes en particulier. Ce qui revient à donner une définition scientifique de la Justice, sur la base de cette notion d'autonomie elle-même. Ce problème gigantesque est à l'échelle du monde moderne. En principe, sa solution doit mettre en action les mécanismes qui réalisent l'acquisition et l'usage de l'autonomie : réserves, régulations, articulations.

5. Au niveau supérieur, la théorie de l'homme a les plus importantes conséquences pour la civilisation. Car, à l'inverse des autres théories scientifiques, elle retrouve les thèmes grandioses de l'humanisme et de la philosophie millénaire.

C'est une grande découverte que de reconnaître que la civilisation se joue au niveau du signifié, que l'activité intellectuelle est créatrice de signification, et que cette activité est autonome. Le libre arbitre, dont le nom même signifie que l'homme a la liberté de choisir entre de multiples actes simultanément possibles, entre lesquels il doit opter selon des règles d'arbitrage, fonctionne selon les deux phases du processus aléatoire.

C'est cette activité intellectuelle autonome qui a donné sa place à l'homme dans l'univers et qui lui permettra de préparer la civilisation future.

\* \* \*

En conclusion, il faut insister sur l'unité synthétique de cette théorie. Elle se présente comme la théorie de l'homme. L'autonomie est le concept fondamental de la connaissance de l'homme, aussi bien en tant qu'être pensant qu'en tant qu'être vivant. L'énoncé fondamental de cette théorie : « En acquérant son autonomie par rapport au milieu extérieur, l'homme acquiert la possibilité d'entrer avec lui en relations aléatoires », n'est pas un axiome arbitraire. C'est un principe scientifique, nourri de réalités expérimentales et de concepts abstraits.

### Photochimie \*

#### II. Photoisomérisation de composés aromatiques A. Composés aromatiques à six chaînons

par Alain Lablache-Combier

*(Laboratoire de chimie organique physique,  
Université des Sciences et Techniques de Lille, B.P. 36,  
59650 Villeneuve-d'Ascq)*

Un des grands problèmes de la photophysique est de connaître le devenir de l'énergie absorbée par une molécule photoexcitée. Très souvent la somme des rendements quantiques de fluorescence et de phosphorescence est, même à basse température, inférieure à 1. Une partie de l'énergie électronique est donc dissipée par des transitions non radiatives (1). Ce terme englobe à la fois la transformation d'énergie électronique en énergie thermique ainsi que les réactions photochimiques que subit la molécule photoexcitée considérée. Parmi elles, se trouvent les photoisomérisations. Depuis la dernière décennie on s'est en effet aperçu que ces réactions sont fréquentes et que leur rendement quantique correspond quelquefois à celui des transitions non radiatives (2). Les composés susceptibles de subir des réactions de photoisomérisation sont de structure très variée. Certains conduisent par irradiation à des produits de réarrangement de façon irréversible. Ce type de réaction est très fréquent. Ceci a lieu par exemple dans le cas des diénones (3), du cis stilbène (4), des N-oxydes aromatiques (5), des cétones possédant un hydrogène aliphatique en  $\gamma$  (6). D'autres sont le siège de réactions réversibles soit thermiquement, soit photochimiquement et ont d'ailleurs de ce fait, quelquefois, des propriétés photochromiques. Ceci se produit par exemple pour les corps :

- capables de conduire à des tautomères (7) (dérivés aromatiques orthonitrés, cétones aromatiques photoénolisables) ;
- possédant une liaison double isomérisable (8) (oléfines, dérivés azoaromatiques, imines...);
- susceptibles de subir des réactions réversibles d'ouverture de cycle (9) (spiropyranes) ou de cyclisation (9) (nitrones, oxydes d'indénones...).

Tous les corps donnant des réactions électrocycliques (10) par voie photochimique appartiennent à la

\* Le premier article de cette série a été publié dans le fascicule 5 de l'Actualité Chimique (Octobre 1973).

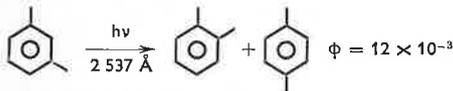
catégorie des corps photoisomérisables. Il en est de même de ceux qui peuvent, par irradiation, conduire à des réarrangements sigmatropiques (11).

Certains composés aromatiques sont photoisomérisables. Pour les uns ces réactions se font de façon réversible, pour d'autres, plus rarement d'ailleurs, de façon irréversible.

Dans ce premier article nous allons résumer brièvement les travaux effectués sur les photoisomérisations des dérivés aromatiques à 6 chaînons.

### Photoréarrangement du benzène (12)

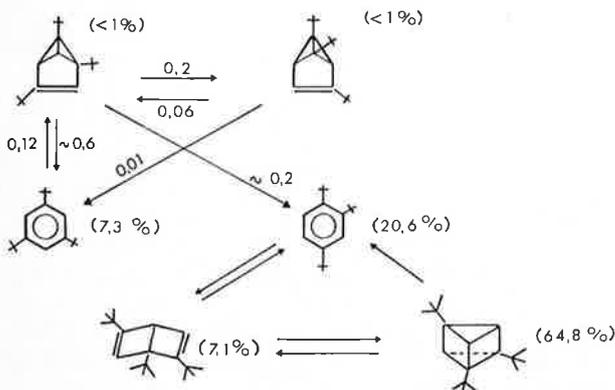
C'est à propos du benzène et de ses dérivés alkylés que fut mis en évidence l'existence de photoisomérisation de dérivés aromatiques. A l'heure actuelle, la photochimie du benzène et de ses dérivés alkylés est de celle des composés aromatiques de loin la plus étudiée et la mieux connue. Dès 1957, Bryce-Smith *et al* ont montré qu'irradié à 2537 Å, le benzène conduit au fulvène, (13) mais les contributions les plus importantes sur cette question sont dues à Kaplan et à Wilzbach. Ces auteurs ont mis en évidence les réactions suivantes qui ont lieu en phase gaz ou en solution dans l'isopentane (14).



L'orthodiéthylbenzène (14) et l'orthoditertibutylbenzène (15), irradiés, conduisent également au composé méta correspondant. Wilzbach et Kaplan ont pu prouver de façon certaine que le photoréarrangement ne fait pas intervenir de radicaux alkyles en montrant que les trois méthyles du mésitylène restent fixés au même carbone au cours de la transformation photochimique (16).

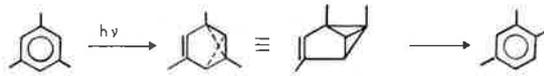


Ces auteurs ont isolé les intermédiaires de ces réactions en irradiant des tritertibutylbenzènes (17).

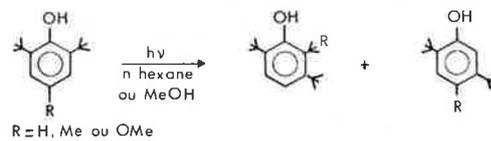


(Les chiffres non entre parenthèses se rapportent aux rendements quantiques; ceux entre parenthèses à la composition du mélange dans l'état photostationnaire.) Van Tamelen et Pappas avaient déjà décrit l'isomérisation du tritertibutylbenzène en benzène de Dewar (18). Le benzène de Dewar ainsi que plusieurs de ses dérivés

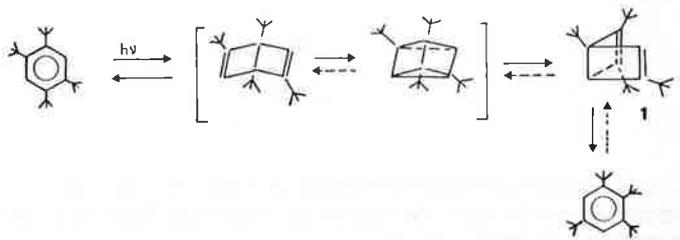
peuvent être synthétisés par des voies non photochimiques (19). Des composés benzvaléniques sont probablement les intermédiaires des réactions d'isomérisation des benzènes substitués dans lesquelles se produisent des réarrangements 1-2, en particulier celles des diméthyl et des diéthylbenzènes. Le schéma suivant rend compte de la photoréaction du mésitylène :



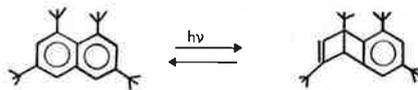
Havinga *et al* invoquent des intermédiaires benzvaléniques pour rendre compte des isomérisations 1-2 des trityl-2, -3, -4 anisole (20), et Griffin pour celle de bitolyles (21). Signalons que la photoisomérisation du ditertibutyl-2,6 phénol ne passe pas par l'intermédiaire d'un benzvalène mais d'une forme cétonique tautomère (22).



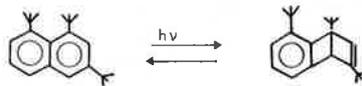
Par contre dans le cas du tétratertibutylbenzène, la réaction se déroule probablement par le mécanisme suivant (23) :



Le benzène de Dewar 1 a été isolé. Tant le tétratertibutylnaphtalène (24)

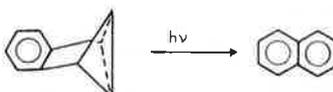


que le tritertibutylnaphtalène (24)



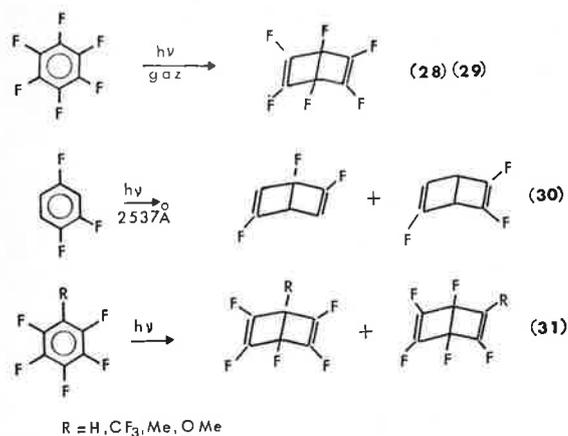
s'isomérisent réversiblement en isomère de Dewar correspondant.

Signalons que le naphthalène — qui a été préparé par insertion d'un carbone (25) — se photoisomérisé en naphthalène (26) :

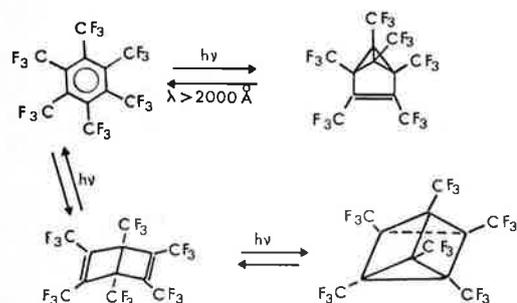


A 77 °K le naphthalène est obtenu directement à l'état triplet à partir d'un état singulet électroniquement excité du naphthalène, ce qui est à priori peu courant. La photoisomérisation en phase vapeur de l'azulène en naphthalène a été reportée, mais aucun mécanisme n'a été postulé (27).

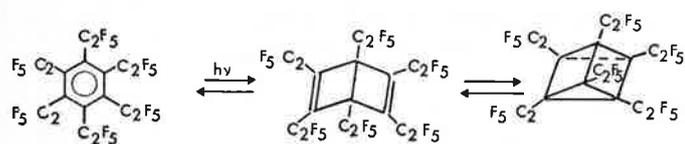
Des benzènes de Dewar sont également obtenus par irradiation des composés suivants :



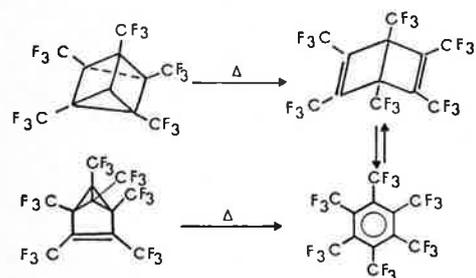
La réaction ne se produit pas quand R = Cl ou —CH=CH<sub>2</sub>.  
L'hexakis (trifluorométhyl) benzène conduit par photolyse dans le fluoro-*n*-pentane à un benzvalène et à un benzène de Dewar (32, 33).



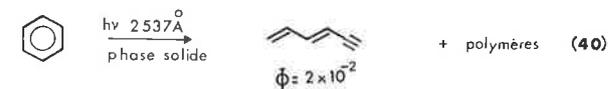
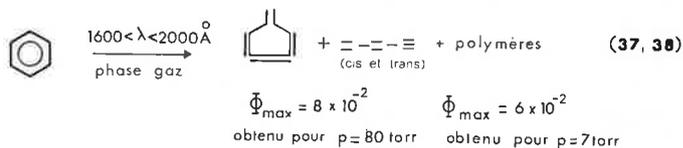
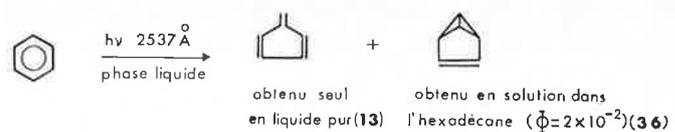
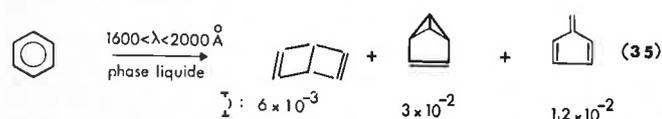
L'hexakis pentafluoroéthylbenzène ne donne pas de benzvalène, mais uniquement le benzène de Dewar et le prismane correspondant (32) :



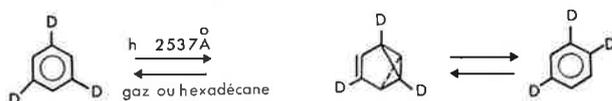
Signalons que l'hexakis (trifluorométhyl) benzène chauffé à 400° conduit au benzène de Dewar correspondant (34). Cette réaction est interdite par les règles des symétrie et n'a lieu que parce qu'elle s'accompagne d'une diminution des contraintes stériques : la thermolyse de ces composés peut être résumée par le schéma suivant (32) :



Le benzène lui-même se photoisomérise :

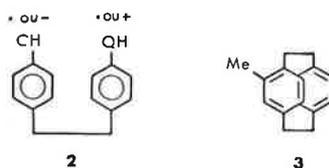


La photoisomérisation du tridéutério-1,3,5 benzène s'explique en admettant comme intermédiaire un benzvalène (41) :

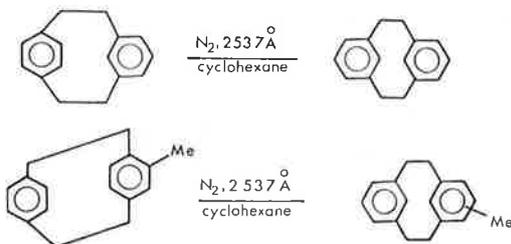


Le benzène de Dewar se formerait à partir du second état excité S<sub>2</sub> du benzène (42), alors que le benzvalène impliquerait le plus bas niveau excité singulet, peut-être excité en vibration (43), à moins qu'il ne soit obtenu à partir de l'état fondamental vibrationnellement excité (12, 37). L'isomérisation aurait lieu à partir du triplet dans le cas de l'orthoxylyène (44). Il est connu depuis longtemps que les 2,2-paracyclophanes s'ouvrent par irradiation dans un solvant tel que le méthanol (45).

La photoracémisation en solution de [2.2]paracyclophanes substitués ne fait pas intervenir d'intermédiaire de type benzvalénique mais des entités analogues à 2 dans le cas de 3 (46).

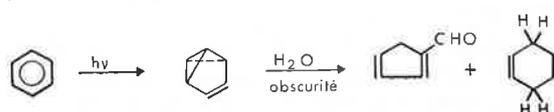


Par contre les isomérisations suivantes :

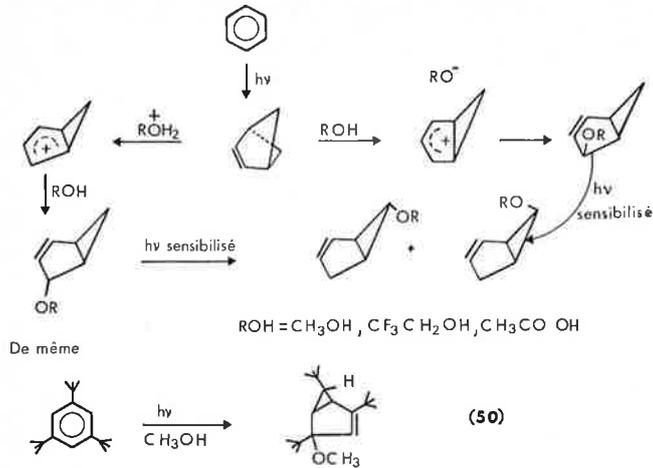


passent probablement par un intermédiaire de valence du benzène (47).

Les intermédiaires benzvaléniques ont pu, dans certains cas, être piégés par l'eau (48) :

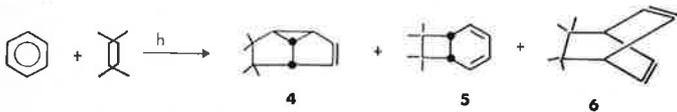


par des solvants hydroxylés acides (49) :



Par contre, les réactions d'addition du benzène avec les oléfines ne font pas intervenir les isomères de valence du benzène mais se forment directement à partir d'états photoexcités (51).

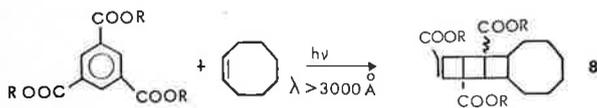
Les produits de photoaddition 1-3 du benzène **4** avec des oléfines se forment probablement à partir du singulet <sup>1</sup>B<sub>2u</sub> du benzène (52), alors que les produits d'addition 1-2 **5** et 1-4 **6** sont obtenus soit par photoexcitation de l'oléfine, soit à partir du benzène à l'état triplet (53), soit à partir d'un complexe excité (exciplexe) formé par interaction entre le benzène à l'état singulet et l'oléfine à l'état fondamental (54) :



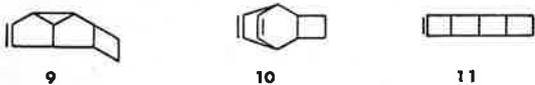
Le biradical **7** a été postulé comme intermédiaire réactionnel conduisant au benzvalène, au fulvène et aux produits d'addition 1-3 avec les oléfines de type **4** (43, 55).



Signalons que certains dérivés du benzène semblent donner des produits d'addition tétracyclique de type **8** (56) :



bien que les produits de photoaddition du benzène avec le cyclobutène soient **9** et **10** et non **11**, comme Srinivasan l'avait initialement proposé (57).

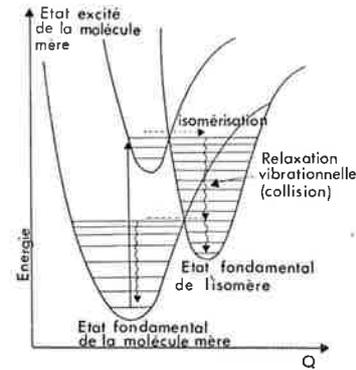


La réaction d'addition de l'acide trimésique fait probablement intervenir un exciplexe. Elle s'accompagne d'une photoisomérisation du produit de départ qui passe vraisemblablement par un benzène de Dewar (56).

Les réactions de photoaddition du benzène avec l'anhydride maléique, avec la maléimide, avec les amines ou le pyrrole ne font pas non plus intervenir d'isomère de valence (58).

Dans le cas du benzène et de certains de ses dérivés, toluène, *o*-xylène, fluorobenzène, la somme des rendements quantiques de fluorescence, de passage intersystème et de photoisomérisation est très proche de l'unité (44). Les transitions non radiatives de ces produits sont donc dues à des photoisomérisations.

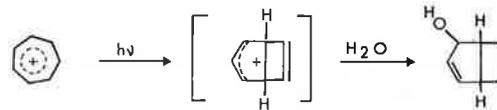
Noyes résume ces isomérisations par le schéma suivant (2) : l'isomère de valence — qui est un composé obtenu à l'état fondamental, mais est thermodynamiquement instable — agit selon lui comme une marche intermédiaire et facilite ainsi le retour à l'état fondamental du composé considéré photoexcité. Une transition entre 2 niveaux est d'autant plus facile que leur différence d'énergie est plus faible.



Ces réactions de photoisomérisation ne sont pas propres au benzène. Il a pu en effet être montré que d'autres dérivés aromatiques sont le siège de telles réactions. Dans la majorité des cas leur mécanisme est beaucoup moins bien connu et le problème de la nature des intermédiaires demeure posé.

### Ions aromatiques

L'ion tropylium se photoréarrange en un « ion tropylium de Dewar » qui s'hydrate spontanément (59) :

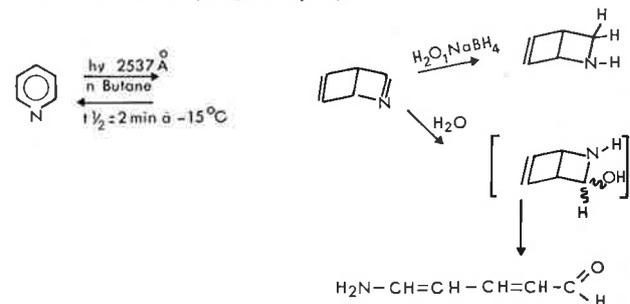


Ni les anions cyclopentadiényles ou cyclononatétraényles, ni le dianion octatétraényle ne se photoisomérisent (18).

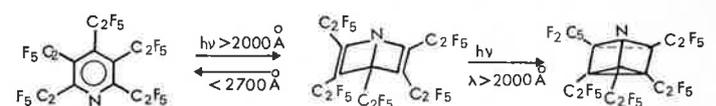
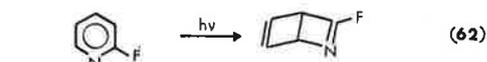
### Pyridine

La pyridine est une molécule qui n'émet aucun rayonnement, seuls certains de ces dérivés fluorescent ou phosphorescent (60).

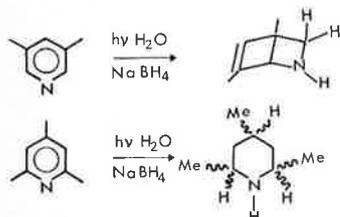
Irradiée dans du *n*-butane à -15 °C, la pyridine conduit à de la pyridine de Dewar qui a pu être caractérisée et piégées (61).



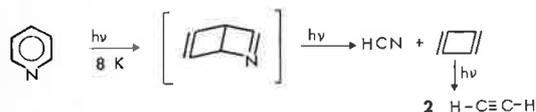
Des pyridines de Dewar se forment également dans les cas suivants :



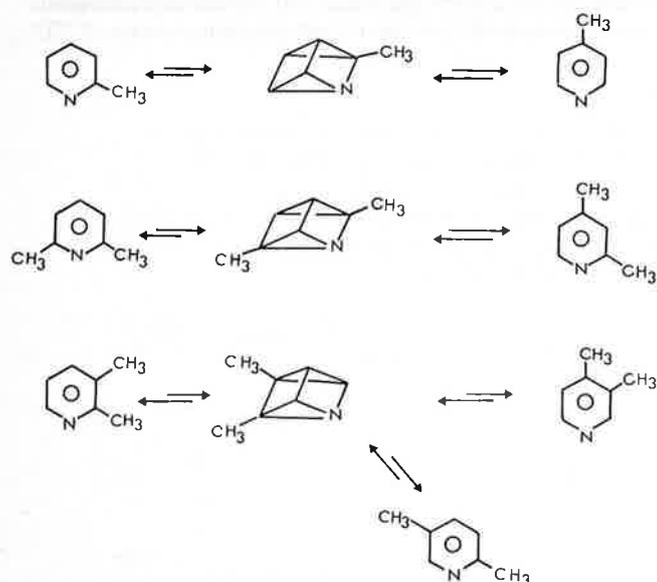
Dans le dernier cas, un azaprismane est obtenu par photolyse de la pyridine de Dewar.  
 Contrairement au benzène perfluoré, la pentafluoropyridine est photostable (64).  
 Une pyridine de Dewar a été piégée par  $\text{NaBH}_4$  lors de l'irradiation de la 3,5-lutidine, mais dans celui de la 2,4,6-collidine seule la pipéridine correspondante est obtenue (62) :



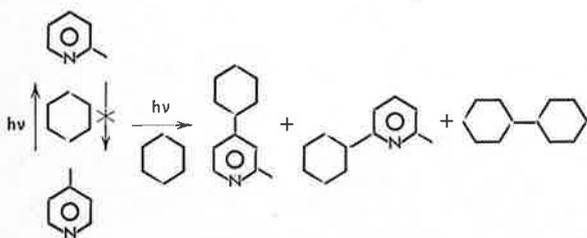
La pyridine de Dewar irradiée à 8K dans une matrice d'argon se décompose (65) :



La pyridine irradiée en phase vapeur à 25 °C et à 260 °C avec des radiations de 2 139 et 2 288 Å se décompose en HCN et en acétylène (66).  
 Les picolines s'isomérisent lorsqu'elles sont irradiées en phase gazeuse. D'après Roebke, la picoline-2 irradiée à 1-1,5 Torr, conduit aux picolines-3 et -4 (67). Caplain et Lablache-Combié (68) ont montré qu'à 10 Torr il y a interconversion entre les atomes 2 ou 6 et 4, 3 et 5 ou 2 et 6 du cycle pyridinique. Ceci exclut qu'à cette pression un azabenzvalène soit l'intermédiaire de la réaction, il ne peut conduire qu'à des isomérisations 1-2. Les photoréactions peuvent s'expliquer par le schéma suivant :

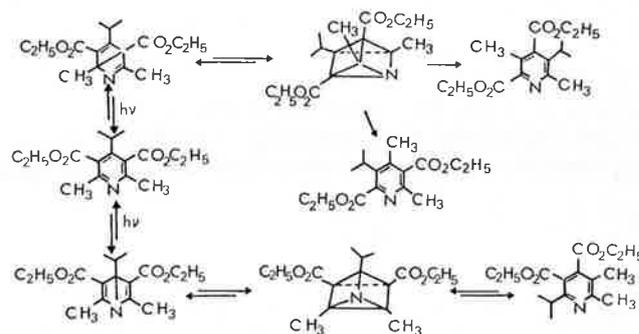


Le fait qu'irradiées dans du cyclohexane, les picolines-2 et -4 conduisent uniquement à des pyridines méthylées en 2 n'est pas en désaccord avec ce mécanisme (69).



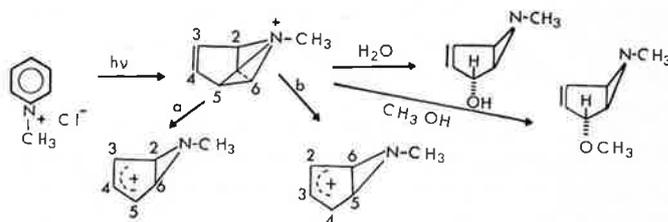
On peut montrer que la picoline-4 ne se réarrange pas en picoline-2 avant de réagir avec le cyclohexane bien qu'en phase liquide la picoline-4 s'isomérise en picoline-2. La réaction inverse n'a pas lieu. Ceci est peut-être dû au fait que la photoisomérisation de la picoline-2 a lieu à partir d'états vibrationnellement excités (67), ce qui expliquerait la différence des résultats obtenus en phase vapeur à des pressions différentes par Roebke (67) et par Caplain et Lablache-Combié (68).

Signalons qu'en solution dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  le photoréarrangement des alkylpyridines est plus complexe qu'en phase vapeur et qu'un effet de température se produit dans ce solvant (62).  
 Les alkylpyridines sont également le siège de réactions de photodéalkylation : en phase vapeur les picolines conduisent par irradiation à de la pyridine et la picoline-2 à de la lutidine-2,4 (68) ; la présence de radicaux méthylés a été mise en évidence par R.P.E. lors de l'irradiation des picolines et des lutidines dans  $\text{CD}_3\text{OD}$  à 93K. Des radicaux éthyloxy se forment lors de l'irradiation dans les mêmes conditions d'éthyl-2 et d'éthyl-4 pyridine (70). Il n'est pas possible à l'heure actuelle de savoir s'il existe un lien entre les réactions de photodéalkylation et de photoisomérisation, mais il faut noter que le phénomène de photodéalkylation n'a été mis en évidence que dans le cas des alkylpyridines (70).  
 Il est probable que le photoréarrangement des dicarboxy-3,5-pyridines passe par l'intermédiaire d'azaprismanes formés à partir de pyridine de Dewar (71), mais aucun des intermédiaires postulés dans le schéma suivant n'a pu être isolé.



Par opposition au naphthalène, ni la quinoléine, ni l'isoquinoléine, ni leurs dérivés alkylés ne se réarrangent par irradiation (72). L'acridine, la phénanthridine ou leurs homologues supérieurs semblent comme l'antracène, le phénanthrène et la quasi-totalité des composés aromatiques à plus de 3 cycles, ne pas être photoisomérisables (72).

Lorsque son azote est quaternarisé, la pyridine a un comportement différent de celui qu'elle possède quand son doublet est partagé : en effet, le chlorure de méthylpyridinium photoexcité dans un état  $\pi\pi^*$  conduit à un ozaniabenzvalène qui peut être piégé par l'eau ou le méthanol (73).

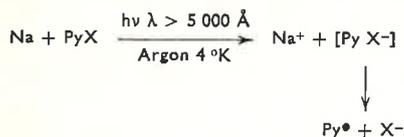


Les réactions du dérivé 3,4,5-tridéutérié et de divers chlorure de méthylpicolinium et méthyllutidinium montrent que les ozaniabenzvalènes conduisent à des cations qui réagissent avec le nucléophile soit par le chemin a — il n'y a pas dans ce cas d'isomérisation — soit

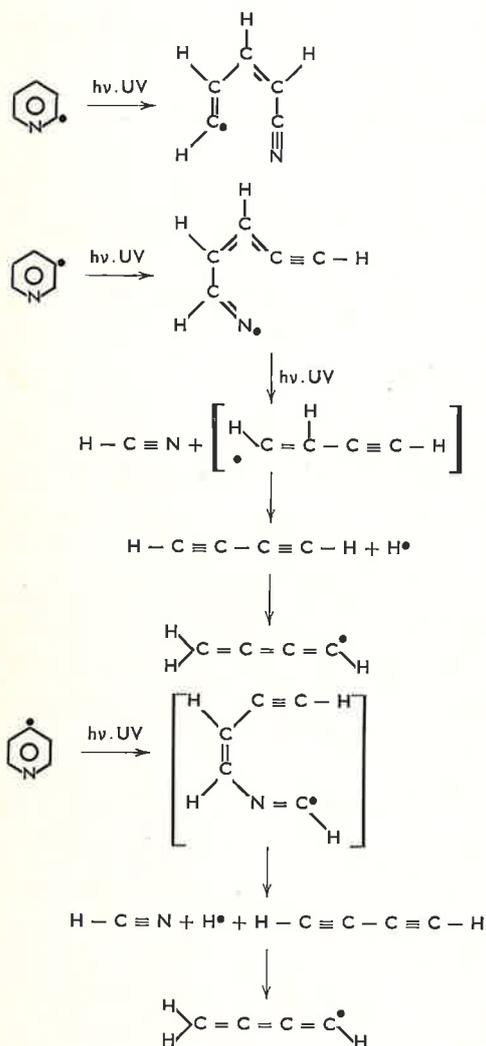
par le chemin *b* qui conduit à une isomérisation des atomes du cycle de départ.

Ces expériences prouvent que la pyridine de Dewar est formée à partir d'un état  $\pi\pi^*$  et que, lorsqu'une telle transition est supprimée, le comportement photochimique de la pyridine se rapproche de celui du benzène.

Les radicaux pyridiles ont été récemment préparés (74) :



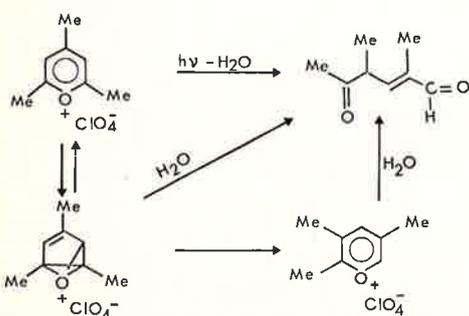
Ces radicaux se coupent par irradiation (75) :



### Perchlorates de pyryliums

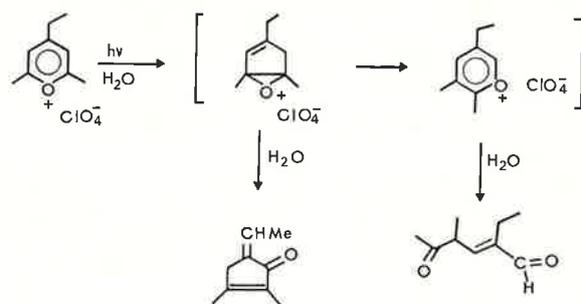
Les cations pyryliums sont aromatiques et se réarrangent par irradiation.

Le perchlorate de triméthyl-2,4,6 pyrylium irradié dans l'eau est transformé en une aldéhyde : Barltrop pense que la réaction passe par l'intermédiaire d'un oxoniabenzvalène qui, soit s'hydrolyserait, soit

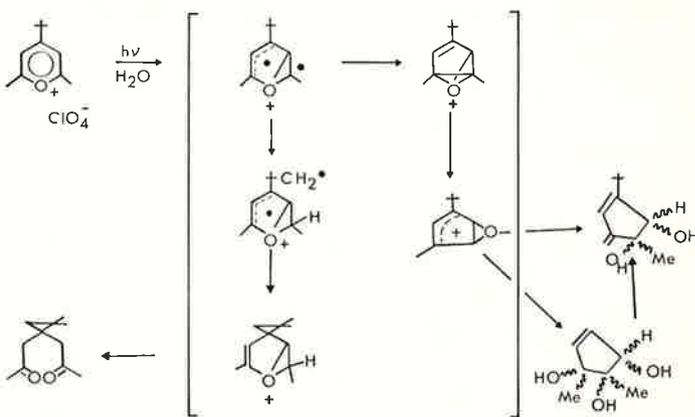


conduirait à un isomère, non méthylé en 2 qui s'hydrolyserait spontanément (76).

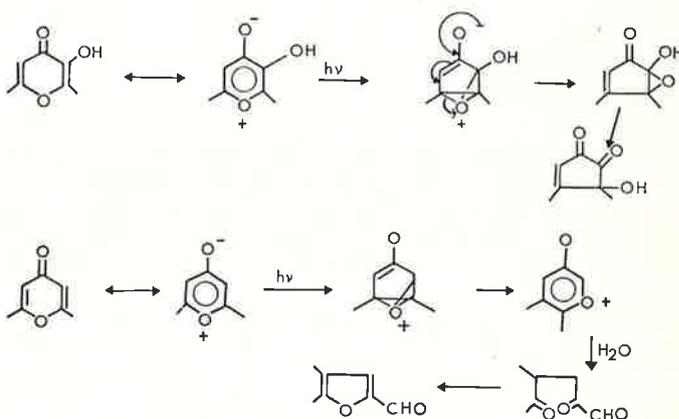
La photohydratation du perchlorate d'éthyl-4 diméthyl-2,6 pyrylium se déroulerait de façon analogue (77) :



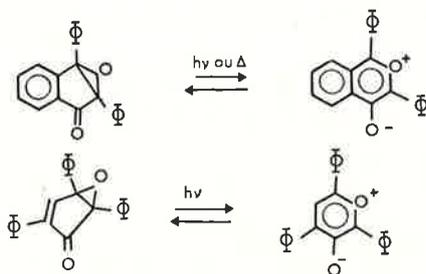
La réaction suivante (78) est en faveur de l'hypothèse de la formation d'un oxoniabenzvalène lors de l'irradiation d'un perchlorate de pyrylium. Aucune aldéhyde ne se forme dans ce cas. Ces réactions auraient lieu à partir d'un état  $\pi\pi^*$  :



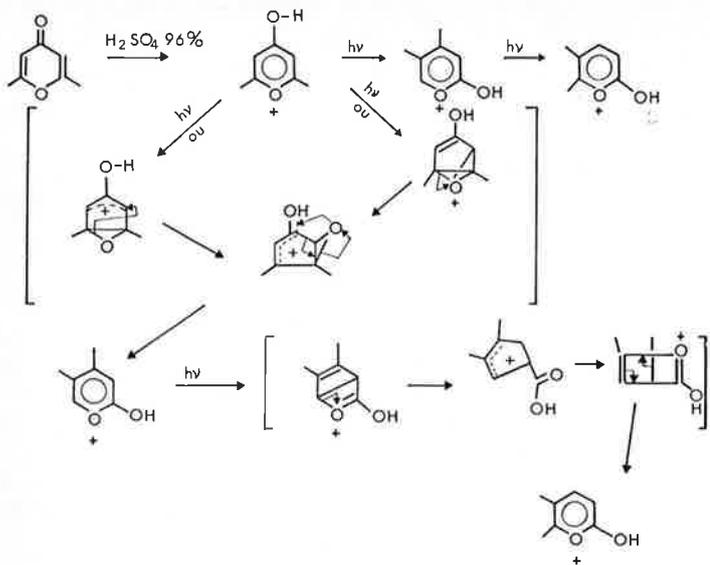
D'après Barltrop, les photoréactions de certains  $\gamma$ -pyrones auraient lieu par un mécanisme similaire (78) :



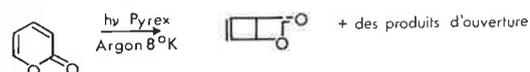
La réaction photochimique d'ouverture des oxydes d'indénone peut être réversible. Par exemple (79) :



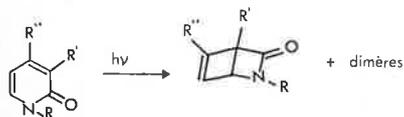
La réaction de la diméthyl-2,6  $\gamma$ -pyrone ferait également intervenir un oxoniabenzvalène (80).



Le fait que l' $\alpha$ -pyrone conduise à un composé bicyclique par irradiation à 8 K (81), rend vraisemblable le mécanisme invoqué pour expliquer la photoisomérisation de l'ion diméthyl-4,5 hydroxy-2 pyrylium, produit primaire de la réaction précédente :



Signalons que la pyridone-2 subit une réaction similaire (82) :

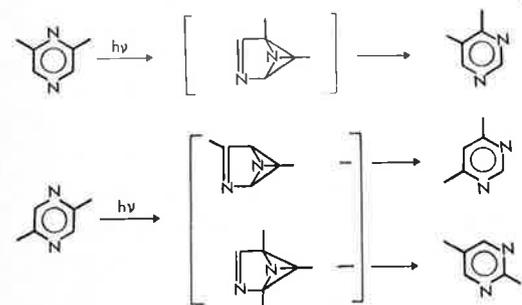


### Diazines

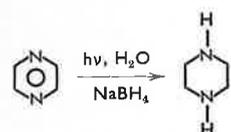
Les diazines se photoisomérisent



De l'étude de l'isomérisation de la diméthyl-2,6 pyrazine et de la diméthyl-2,5 pyrazine, il découle que les intermédiaires les plus probables de ces réactions d'isomérisation 1-2 sont des diazabenzvalènes (83, 84) :

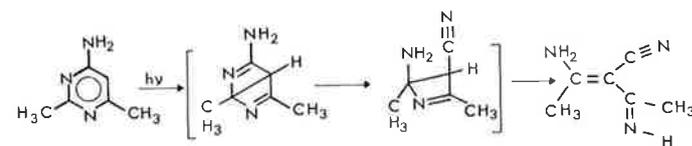


L'irradiation de la pyrazine en présence de  $\text{NaBH}_4$  ne conduit qu'à un produit totalement saturé (61).



Ce résultat met en doute la formation de pyrazine de Dewar dans ce cas.

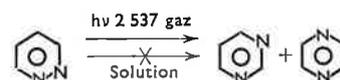
De l'étude de l'effet de la longueur d'onde d'irradiation sur l'isomérisation de la pyrazine en pyrimidine et vice versa, il découle que la réaction se fait plus facilement par un état excité  $\pi\pi^*$  que par un état  $n\pi^*$  (85). Ceci est à rapprocher des observations effectuées dans le cas de la pyridine : l'azabenzvalène ne se forme que lorsque l'azote est méthylé.  $\text{Hg}(6^3\text{P}_1)$  sensibilisant les réactions d'isomérisation de ces diazines, il est possible qu'elles aient lieu à partir d'un état triplet (86). L'ouverture de la diméthyl-2,6 amino-4 pyrimidine en milieu aqueux alcalin (pH 8-9) a, elle, probablement lieu par l'intermédiaire d'un diazacyclohexadiène (87).



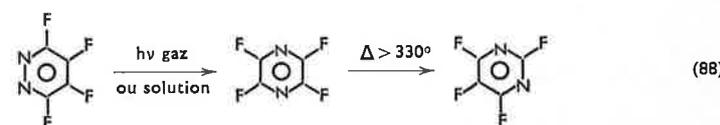
Aucune isomérisation photochimique de quinoxaline, de phénazine ou de benzopyrimidine n'a été mise en évidence.

### Pyridazine

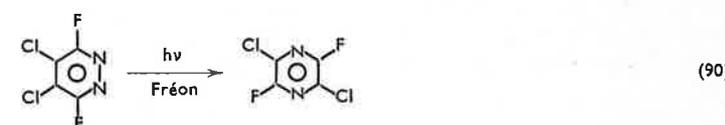
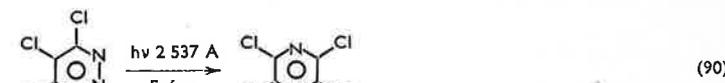
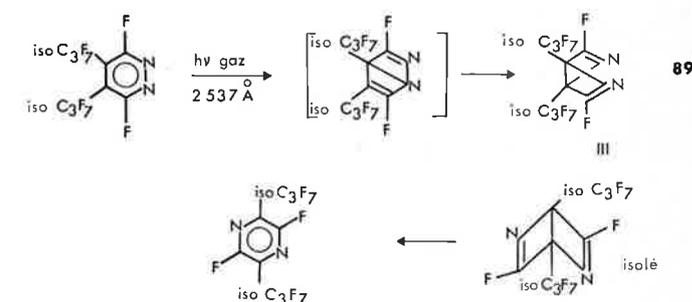
La pyridazine irradiée en phase gaz se photoisomérisé (84).



Des dérivés perhalogènes de la pyridazine se réarrangent — probablement par l'intermédiaire de pyridazines de Dewar (72).

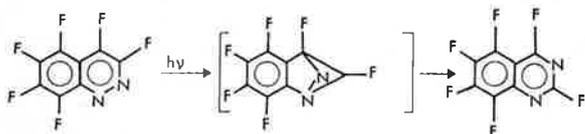


La dernière réaction a également lieu photochimiquement, mais dans ce cas, elle est très lente.

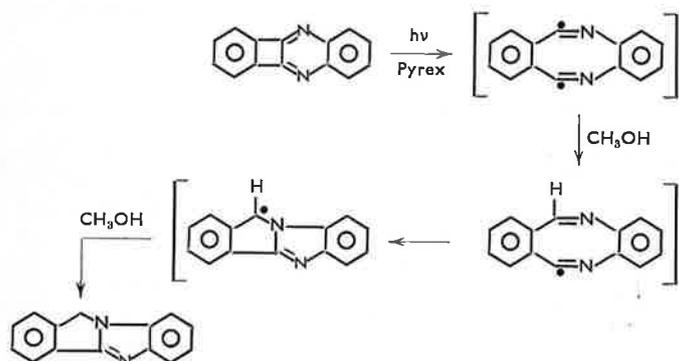


Ces 4 derniers réarrangements ne font probablement pas intervenir de diazaprismans et se font à partir d'état  $n\pi^*$ . Les 2 dernières réactions ont lieu même à 77 K. Les difluoro-3,6, dichloro-3,6, dihydroxy-3,6 et tétrakis pentafluoroéthylpyridazines ne se réarrangent pas en pyrazine (90); aucune raison de leur photostabilité ne peut être donnée à l'heure actuelle. Seul des composés aromatiques azotés à 6 chaînons polynucléaires l'hexafluorocinnoline se photoisomérisé : la

réaction fait peut-être intervenir un intermédiaire de type benzvalénique (91) :



Signalons enfin l'isomérisation d'un système polycycle, diazoté dont le mécanisme réactionnel est totalement différent de ceux qui ont été discutés plus haut (92).



### Conclusion

Nous avons limité notre étude aux réactions dans lesquelles le cycle lui-même s'isomérisé. Les réactions de photo Fries, par exemple, n'ont volontairement pas été mentionnées (72).

Cette mise au point montre que les réactions de photoisomérisation de dérivés aromatiques à 6 chaînons sont fréquentes, mais que nos connaissances sont encore limitées.

Dans de nombreux cas les intermédiaires réactionnels n'ont été que postulés par analogie avec ce qui se passe pour le benzène, cas qui est le mieux connu.

Il n'est pas possible de prévoir *a priori* comment se fera le réarrangement, ni d'expliquer pourquoi il se produit dans certains cas et non dans d'autres.

Dans l'article suivant nous verrons que ces réactions de photoréarrangement ne sont pas spécifiques au système aromatique à 6 chaînons, mais se produisent également dans le cas de composés à 5 chaînons.

L'auteur remercie le Dr Jean Kossanyi d'avoir corrigé le manuscrit de cet article.

### Bibliographie

- (1) Pour une revue sur l'aspect théorique des transitions non radiatives voir : J. Jortner, S. A. Rice et R. M. Hochstrasser in *Advances in Photochemistry*, J. N. Pitts Jr, G. S. Hammond et W. A. Noyes Jr, Interscience Publishers, New York, 1969, 7, 149.
- (2) Pour une revue sur « Isomerization as a route for radiation-less transitions » voir : D. D. Phillips, J. Lemaire, C. S. Burton and W. A. Noyes Jr in *Advances in Photochemistry*, W. A. Noyes Jr, G. S. Hammond et J. N. Pitts Jr, Interscience Publishers, New York, 1968, 5, 329.
- (3) H. E. Zimmerman in *Advances in Photochemistry*, W. A. Noyes Jr, G. S. Hammond et J. N. Pitts Jr, Interscience Publishers, New York, 1963, 1, 183.
- (4) F. R. Stermitz, in *Organic Photochemistry*, O. L. Chapman, éditeur Marcel Dekker Inc., New York, N.Y., 1967, 1, 248.
- (5) G. G. Spence, E. C. Taylor et O. Buchardt, *Chem. Rev.*, 1970, 70, 242.
- (6) M. Mousseron-Canet et J. C. Mani. *Photochimie*

et réactions moléculaires, Dunod, Paris, 1969, p. 128.

(7) J. D. Margerum et L. J. Milles in *Photochromism*, G. H. Brown éditeur. Techniques of Chemistry, vol. III, A. Weissberger, éditeur de la série, Wiley, Interscience, New York, N.Y., 1971, p. 558.

(8) D. L. Ross et J. Blanc in *Photochromism*, *Ibid*, p. 471.

(9) R. C. Bertelson in *Photochromism*, *Ibid*, p. 49.

(10) Nguyen-Trong-Anh, Les Règles de Woodward-Hoffmann, Ediscience, Paris, 1970, p. 15.

(11) *Ibid*, p. 45.

(12) Pour une revue sur les isomérisations photochimiques du noyau benzénique voir :

N. Ivanoff et F. Lahmani in *Éléments de photochimie avancée*, P. Courtot, éditeur, Hermann, Paris, 1972, p. 131.

(13) J. M. Blair et D. Bryce-Smith, *Proc. Chem. Soc.*, 1957, p. 287.

H. J. F. Angus, J. M. Blair et D. Bryce-Smith, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2003.

(14) K. E. Wilzbach et L. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, 5281.

(15) A. W. Burgstahler et P. L. Chien, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, 2940.

A. W. Burstahler, P. L. Chien et M. O. Abdel Rahman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, 5281.

(16) L. Kaplan, K. E. Wilzbach, W. G. Brown et S. S. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 675.

(17) K. E. Wilzbach et L. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87, 4004.

I. E. Den Besten, L. Kaplan et K. E. Wilzbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 5868.

(18) E. E. Van Tamelen et S. Pappas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, 84, 3799.

(19) E. E. Van Tamelen, *Accounts of Chem. Research*, 1972, 5, 186.

E. E. Van Tamelen, S. P. Pappas et K. L. Kirk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 6092.

(20) G. Lodder, P. E. J. Du-Mée et E. Havinga, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5949.

(21) U. Mende, J. L. Laseter et G. W. Griffin, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 3747.

(22) T. Marsuura et Y. Kitaura, *Tetrahedron*, 1969, 25, 4501.

T. Matsuura, Y. Hiromoto, A. Okada et K. Ogura, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 3727.

(23) E. M. Arnett et J. M. Bollinger, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 3803.

(24) W. L. Mandella et R. W. Franck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95, 971.

(25) T. J. Katz, E. J. Wang et N. Acton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 3782.

(26) N. J. Turro, P. Lechtken, A. Lyons, R. R. Hautala, E. Carnahan et T. J. Katz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, 95, 2036.

(27) J. Olmsted, III, *Mol. Photochem.*, 1969, 1, 339.

(28) I. Haller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, 88, 2070. *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 1117.

(29) G. Camaggi, F. Gozzo et G. B. Cevidalli, *Chem. Comm.*, 1966, p. 313.

A. Bergomi et F. Gozzo, *La Chimica e l'industria*, 1968, 50, 745.

(30) G. P. Semeluk et R. D. S. Stevens, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1720.

(31) E. Ratajczak, *Roczniki Chem.*, 1970, 44, 447.

(32) M. G. Barlow, R. N. Haszeldine et R. Hubbard, *Chem. Comm.*, 1969, p. 202.

(33) D. M. Lemal, J. V. Staros et V. Austel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91, 3374.

(34) E. D. Clifton, W. T. Flowers et R. N. Haszeldine, *Chem. Comm.*, 1969, p. 1216.

(35) H. R. Ward et J. S. Wishnok, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 1085.

- (36) K. E. Wilzbach, J. S. Ritscher et L. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 1031.
- (37) H. R. Ward, J. S. Wishnok et P. D. Sherman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 162.  
H. R. Ward et J. S. Wishnok, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5353.
- (38) L. Kaplan et K. E. Wilzbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 1030.
- L. Kaplan, S. P. Walch et K. E. Wilzbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5646.
- (39) L. Kaplan et K. E. Wilzbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 3291.
- (40) E. Migirdicyan, *J. Chim. Phys.*, 1966, **63**, 520.
- (41) K. E. Wilzbach, A. L. Harkness et L. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **90**, 1116.
- (42) D. Bryce-Smith, A. Gilbert et D. A. Robinson, *Angewandte Chemie* (Int. Ed. in English), 1971, **10**, 745.
- (43) J. Jano et Y. Mori, *Chem. Phys. Lett.*, 1968, p. 2185.
- (44) W. A. Noyes et C. S. Burton, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 146.
- (45) R. C. Helgeson et D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 509.  
H. J. Reich et D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 3517.
- (46) M. H. Delton et D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 7623.
- (47) M. H. Delton, R. E. Gilman et D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2329.
- (48) L. Kaplan, L. A. Wendling et K. E. Wilzbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3819, 3821.
- (49) L. Kaplan, D. J. Rausch et K. E. Wilzbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8638 et références citées dans cet article.
- (50) L. Kaplan, J. S. Ritscher et K. E. Wilzbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 2881.
- (51) A. Gilbert dans *Specialist Periodical Reports Photochemistry*, The Chemical Society, London, 1972, **3**, 571.
- (52) A. Morikawa, S. Brownstein et R. J. Cvetanovic, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 1471.
- (53) D. Bryce-Smith, *Chem. Comm.*, 1969, p. 806.
- (54) K. E. Wilzbach et L. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2073 et références citées dans cet article.
- (55) D. Bryce-Smith et H. C. Longuet-Higgins, *Chem. Comm.*, 1966, p. 593.
- (56) J. Katsuhara, T. Nakanura, A. Shimuzu, Y. Shigemitsu et Y. Odaira, *Chem. Lett.*, 1972, p. 1215.
- (57) R. Srinivasan, *I.B.M. J. Res. Develop.*, 1971, **15**, 34; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3555.
- (58) A. Lablache-Combiér, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, p. 4791.
- (59) E. E. Van Tamelen, T. M. Cole, R. Greeley et H. Schumacher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **90**, 1372.
- (60) R. J. Hoover et M. Kasha, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6508.
- (61) K. E. Wilzbach et D. J. Rausch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2178.
- (62) K. E. Wilzbach et D. J. Rausch, résultats non publiés.
- (63) M. G. Barlow, J. G. Dingwall et R. N. Haszeldine, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1580.
- (64) R. E. Banks, W. M. Cheng, R. N. Haszeldine et G. Shaw, *J. Chem. Soc.*, C 1970, p. 55.
- (65) O. L. Chapmann, C. L. McIntosh et J. Pacansky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 616.
- (66) E. Mathias et J. Heicklen, *Mol. Photochem.*, 1972, **4**, 483.
- (67) W. Roebke, *J. Phys. Chem.*, 1970, **74**, 4198.
- (68) S. Caplain et A. Lablache-Combiér, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1247.
- (69) S. Caplain, J. P. Catteau et A. Lablache-Combiér, *Chem. Comm.*, 1970, p. 1475.
- (70) G. Allan, A. Castellano, J. P. Catteau et A. Lablache-Combiér, résultats non publiés.
- (71) T. J. Van Bergen et R. M. Kellog, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8451.
- (72) A. Lablache-Combiér dans *Éléments de photochimie avancée*, P. Courtot Éditeur, Hermann, Paris, 1972, p. 289.
- (73) L. Kaplan, J. W. Pavlik et K. E. Wilzbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 3283.
- (74) P. H. Kasai et D. McLeod Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 720.
- (75) P. H. Kasai et D. McLeod Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 6085.
- (76) J. A. Barltrop, K. Dawes, A. C. Day et A. J. H. Summers, *Chem. Comm.*, 1972, p. 1240.
- (77) J. A. Barltrop, K. Dawes, A. C. Day, S. J. N. Nuttall et A. J. H. Summers, *Chem. Comm.*, 1973, p. 410.
- (78) J. A. Barltrop, K. Dawes, A. C. Day et A. J. H. Summers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 2406.
- (79) E. F. Ullman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3529, Réf. 9, p. 375.
- (80) J. W. Pavlik et E. L. Clennan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 1697.
- (81) O. L. Chapman, C. L. McIntosh et J. Pacansky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 244.  
R. G. S. Pong et J. S. Shirk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 247.
- (82) R. C. de Selms et W. R. Schleigh, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 3563.
- (83) F. Lahmani, N. Ivanoff et M. Magat, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1966, **263**, 1005.  
F. Lahmani et N. Ivanoff, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 3913.
- (84) F. Lahmani, Thèse Orsay, 1970.
- (85) M. Magat, N. Ivanoff, F. Lahmani et M. P. Pileni, « Transition non radiative dans les molécules », *Compte Rendu de la 20<sup>e</sup> réunion annuelle de la Société de Chimie Physique*, Paris, 1971, p. 212.
- (86) F. Lahmani et N. Ivanoff, *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 2245.
- (87) K. L. Wierzchowski, D. Shugar et A. R. Katrisky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 827.  
K. L. Wierzchowski et D. Shugar, *Photochem. and Photobio.*, 1963, **2**, 377.
- (88) C. G. Allison, R. D. Chambers, Yu A. Cheburkov, J. A. H. McBride et W. R. K. Musgrave, *Chem. Comm.*, 1969, p. 1200.
- (89) R. D. Chambers, W. K. R. Musgrave et K. C. Srivastava, *Chem. Comm.*, 1971, p. 264.
- (90) D. W. Johnson, V. Austel, R. S. Feld et D. M. Lemal, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 7505.
- (91) R. D. Chambers, J. A. H. McBride et W. K. R. Musgrave, *Chem. Comm.*, 1970, p. 739.
- (92) J. I. Sarkisian et R. W. Binkley, *J. Org. Chem.*, 1970, **35**, 1229.

## Le laboratoire

### **Hommes et laboratoires** **Observation psycho-sociale d'un laboratoire**

par **Pierre Tap**

*(Maitre-assistant de psychologie sociale à l'Université de Toulouse Le Mirail).*

Paradoxalement, alors que l'étude des relations humaines s'étend aujourd'hui aux institutions les plus diverses, alors que l'étude des processus de la dynamique des groupes restreints et des organisations fait l'objet d'expériences multiples et de séminaires de formation pour les personnels des enseignements primaire et secondaire, il a fallu attendre les événements de 1968 et la loi sur la formation permanente pour que l'importance de telles études et de tels processus apparût clairement à quelques chercheurs et enseignants des Universités.

La direction d'une U.E.R., d'un laboratoire ou d'un groupe de recherche ne se limite pas aux tâches administratives et aux activités de supervision scientifique, elle est aussi une animation, une régulation des relations entre les groupes ou entre les personnes. Mais la prise de conscience des mécanismes qui régissent ces relations ne doit pas être à mon sens l'apanage des responsables d'institutions universitaires. Elle doit être collective. L'animation, la prise de décision, l'amélioration des communications, la coordination des activités concernent chaque membre du groupe, quel que soit son statut. La participation à la vie collective ne s'instaure pas d'en haut, elle doit être désirée et organisée par le groupe tout entier.

L'organisation de la vie d'un groupe ne s'improvise pas, mais nécessite-t-elle l'apprentissage d'un savoir-faire ? Certains répondront par la négative invoquant je ne sais quel don particulier à l'animation, au même titre que le don de comprendre les mathématiques ou le don d'enseigner. D'autres répondant positivement feront aveux d'impuissance : « nous ne savons pas discuter en groupe, faire des comptes rendus... il faudrait faire appel à des spécialistes pour nous former à ces techniques d'animation ». D'autres enfin, sans nier l'intérêt d'une telle formation, en contesteront l'utilité dans des institutions universitaires très bureaucratiques et où la résistance au changement est particulièrement forte. On considérera alors la psychologie sociale comme impuissante à décrire une telle situation et l'on proposera l'action syndicale et politique comme seul moyen de provoquer un changement réel.

L'analyse et l'intervention psycho-sociales dans une institution ne sauraient être considérées comme un moyen facile d'esquiver les difficultés liées au mode de fonctionnement de l'institution concernée. Bien conscient

de leurs limites, je pense qu'elles peuvent être à l'origine de certaines transformations personnelles et institutionnelles et surtout permettre une prise de conscience plus claire et plus affirmée de l'incidence des facteurs sociologiques, économiques et politiques dans le fonctionnement de l'institution.

Pour étayer cette affirmation je prendrai l'exemple d'une *observation psycho-sociologique entreprise dans le laboratoire des « Composés azotés polyfonctionnels » de l'Université de Rangueil (Toulouse) en 1971*. Partant de l'analyse de cette institution je m'efforcerai de montrer en quoi l'analyse psycho-sociale peut être utile à la compréhension du fonctionnement de laboratoires de même type.

## I. Observation psycho-sociale au laboratoire des composés azotés polyfonctionnels (Toulouse)

En février 1971 le professeur A. Lattes et J. Périé, maître-assistant, m'écrivaient (sous la plume du second) : « Nous faisons partie d'un laboratoire de recherche d'environ 25 personnes, plus ou moins divisées en groupes élémentaires ; à la recherche de solutions plus efficaces pour notre travail nous avons envisagé des regroupements plus systématisés entre chercheurs dont certains fonctionnent déjà ; mais lorsque cette idée avait été proposée on avait évoqué la possibilité de faire appel à des spécialistes des phénomènes de groupes... sans chercher une contribution aussi active de votre part nous avons pensé que nous pourrions vous fournir un type de groupe pouvant avoir des caractéristiques intéressantes et qu'inversement vous pourriez nous aider dans la mesure où vous nous feriez part des résultats d'un travail éventuel... ». Une première rencontre avec les membres du laboratoire permit de dégager une double demande :

1. Comment améliorer le travail dans le laboratoire ? Comment favoriser en particulier la mise en place de travaux collectifs entrepris par de petites équipes ?
2. Comment améliorer les relations entre les personnes intervenant dans le laboratoire de telle façon que chacun « se sente bien dans sa peau, dans le labo, avec les autres » ?

Mais ceux-là mêmes qui formulaient ces demandes prirent rapidement conscience que de tels objectifs ne pouvaient être atteints que si l'ensemble des membres du laboratoire les faisaient leurs, qu'il était nécessaire, pour les atteindre, d'analyser et de comprendre les difficultés susceptibles d'entraver le travail, le fonctionnement de l'institution et les relations interpersonnelles.

En fait les participants à cette première réunion furent surtout sensibles aux dangers attachés à une telle analyse ou aux obstacles, sans doute fort nombreux auxquels nous ne manquerions pas d'être affrontés : différences de motivations entre les membres du labo, conflits d'autorité, divergences entre divers sous-groupes, pression ou fuite de tel ou tel...

Connaissant mieux les raisons plus implicites qui pouvaient expliquer la demande qui nous était faite, nous proposâmes de nous en tenir, dans une première phase, à une étude la plus objective possible du laboratoire : type et difficultés de fonctionnement, ambiance générale des échanges, représentations que chacun se faisait de la situation du laboratoire et de la position des membres. Une réunion des membres du laboratoire fut décidée pour discuter notre proposition en toute liberté, en notre absence (onze étudiants de la section de psychologie ayant accepté de m'aider dans cette observation). La décision unanime d'entreprendre l'expérience étant obtenue, nous proposâmes la méthode suivante : des *entretiens individuels ou en petits groupes* en vue de cerner l'originalité de la situation du groupe-laboratoire, la

position de chacun, les mécanismes institutionnels et relationnels ; des *observations systématiques* faites soit pendant les réunions officielles de fonctionnement, soit à n'importe quel moment de la journée en tel ou tel point précis du laboratoire ; des *questionnaires* enfin dans le but d'amener chacun à s'exprimer sur l'image du laboratoire et la représentation de soi et des autres dans la structure.

Partant des nombreuses informations recueillies et des analyses entreprises, je voudrais ici poser quelques problèmes susceptibles de généralisation à d'autres institutions (laboratoires, UER, services administratifs...). Mais qu'est-ce qu'une organisation ? une institution ? Nous ne retiendrons ici que les éléments théoriques susceptibles de nous aider dans l'analyse du laboratoire. Une organisation (un laboratoire) est un système social qui fonctionne selon des institutions (juridiques, politiques, économiques...) à l'intérieur d'un segment particulier de la réalité sociale (éducation, science, santé, industrie...). Une organisation est l'*ensemble des personnes qui poursuivent des fins déterminées*, mais aussi l'*ensemble des structures de fonctionnement* qui règlent les rapports des parties composantes entre elles (services, bureaux...) et qui déterminent plus ou moins les rôles des personnes. L'étude d'un laboratoire doit donc permettre de répondre à de multiples questions telles que : Quel est le *but*, comment est-il perçu par chacun ? Y a-t-il un seul but, connu et assumé par tous, ou des buts divergents susceptibles de créer des conflits ? Comment s'organisent les fonctions, les statuts, les rôles ? Comment circule l'information dans le labo ? Y a-t-il des réseaux de communications privilégiés ? Quel est le « *lieu* » du pouvoir ? Qui le détient ? Comment ce pouvoir est-il réparti ? Est-il le fait d'un seul, le fait d'un clan, le fait du groupe tout entier ? Y a-t-il ou non adéquation entre l'exercice réel du pouvoir et les structures hiérarchiques et administratives ? Les responsabilités et les rôles sont-ils bien répartis et bien coordonnés ? Les individus se sentent-ils ou non valorisés du fait de leur position dans l'organigramme, ou dans les relations entre personnes ? Ont-ils quelque raison de se sentir frustrés ou mal à l'aise ? et si oui, comment compensent-ils le malaise ressenti, comment le manifestent-ils ? comment font-ils connaître leurs critiques, leurs revendications ?

## II. L'exercice du pouvoir, les structures d'autorité et les sous-ensembles

Pour comprendre la structure et la dynamique du laboratoire C.A.P. nous avons d'abord analysé tout ce qui pouvait différencier les individus entre eux, et ce qui pouvait leur être commun.

La *date d'arrivée dans le labo* détermine souvent des « générations selon l'ancienneté » qui peuvent être ou non en relation avec l'*âge* réel. L'âge et l'ancienneté ont un rôle important dans la mesure où ils sont associés à l'avancement et à la structuration hiérarchique de l'organisation, l'obtention de la thèse...

Le *statut professionnel*, l'*échelon de responsabilité* sont évidemment importants. Ainsi l'équipe du labo C.A.P. est jeune : un seul professeur titulaire, de nombreux maîtres-assistants, des assistants et étudiants de 3<sup>e</sup> cycle. De ce fait la position du directeur se trouve fortement renforcée et les compétitions entre maîtres-assistants inévitables.

La passation de la *thèse* devient alors essentielle. Pendant la thèse « on expérimente beaucoup et on lit peu », après la thèse « les proportions sont renversées, on lit beaucoup, on s'ouvre vers l'extérieur, on devient tête pensante et on fait réaliser tout en gardant pour soi quelques points personnels, on a la possibilité de changer de labo, on a un salaire plus élevé... » Mais il faut en général un certain temps pour retrouver son second souffle.

Les *intérêts scientifiques*, les « *affinités chimiques* » créent des sous-groupes qui, bien que travaillant dans des domaines quelque peu différents peuvent entrer en compétition. Mais les *affinités* peuvent aussi être *affectives* ou *idéologiques* (politiques, religieuses, syndicales...) et orienter le type de réseau interpersonnel intra- ou inter-labo.

Les membres du laboratoire sont soit *chercheurs*, *enseignants*, soit *techniciens*. L'analyse de la relation chercheurs-techniciens est essentielle à la compréhension de certaines tensions ou frustrations, de certaines difficultés dans les relations. Un technicien peut assez rapidement se sentir indispensable, acquérir un certain pouvoir de fait, puisqu'il peut, par ses aptitudes ou comportements, accélérer ou ralentir le travail de tel ou tel chercheur. Il perçoit dès lors la distance entre son pouvoir réel et son statut secondaire comme injuste, et gratifiera par réaction tout chercheur susceptible de le considérer comme un égal. Des tensions peuvent exister par ailleurs entre les enseignants et les chercheurs appartenant à des structures différentes : Université, C.N.R.S., I.N.S.A.

Le sexe enfin peut également être considéré comme un facteur différentiel important dans les relations de pouvoir. Les hommes acceptent mal d'être sous la dépendance, ou en compétition avec des femmes. Ils auront facilement tendance à chercher en elles des « alliées », des « éminences grises » dans la compétition entre hommes. Une chercheuse du laboratoire explique « La compétition touche moins les femmes que les hommes car elles sont moins motivées par le facteur carrière qu'un homme, plus âpre au gain, aux honneurs. Ainsi on peut facilement compter les femmes chimistes qui ont une chaire et ceci proportionnellement aux hommes. La femme est moins anxieuse, moins motivée, donc moins portée à la réussite ».

Ces paramètres interviennent dans les rapports de pouvoir, dans la façon dont l'autorité est assumée et vécue, dont les décisions sont prises. En ce qui concerne le laboratoire C.A.P. les facteurs mentionnés interviennent à des degrés divers et selon un mode complexe mettant en jeu la personnalité de chacun des membres, l'interaction psycho-sociale des personnes entre elles, ainsi que les mécanismes institutionnels liant le laboratoire aux structures plus larges. Il n'existe pas à proprement parler de clans à l'intérieur du laboratoire, mais des sous-ensembles interagissant les uns sur les autres dans le but de conserver ou conquérir telle ou telle forme de pouvoir, la structure hiérarchique de l'autorité n'étant que l'une des formes institutionnelles du pouvoir des individus dans le groupe.

Mais en fait, la structure d'organisation et les rapports de force s'organisent naturellement en fonction des attitudes implicites ou explicites adoptées par les membres du laboratoire à l'égard du directeur, incontestablement perçu par tous comme détecteur de pouvoirs dépassant largement la sphère administrative ou financière. La plupart sont d'accord pour lui attribuer un *pouvoir intellectuel* sur les autres du fait de « *ses capacités scientifiques* », de son « *autorité dans le domaine chimique* »... « *c'est lui qui reconnaît les produits actifs et les place* », « *c'est un type brillant* »... « *il a une certaine notoriété* »... On lui accorde également un certain *pouvoir au plan relationnel et affectif* « *il est très sensible à l'aspect humain des relations* », « *il ne désavoue ni ne dit du mal de personne* »... « *s'intéresse particulièrement aux chercheurs en difficultés, les aide à sortir des mauvais pas* »... « *le seul qui me traite d'égal à égal* »... Cette autorité du directeur sur le plan affectif et intellectuel (personnel et scientifique) est assez peu mise en doute. On peut cependant s'interroger sur les conséquences positives ou non, d'un tel consensus.

La compétition entre les sous-ensembles ajoutée à l'autorité

du directeur ainsi définie crée en fait ce que Bion (1) a appelé un « *groupe de dépendance* ». Les membres du groupe ne pouvant s'entendre entre eux, le directeur sera leur « *médiateur commun* » à la condition qu'il adopte effectivement une attitude de neutralité, de bienveillance, et d'appui envers tous, ne privilégiant à aucun moment, ou ne cherchant à aucun moment à s'appuyer sur tel ou tel des sous-ensembles concurrents. Certains sous-ensembles restent plus ou moins critiques à cet égard et plus particulièrement en ce qui concerne le choix des nouveaux. les processus de prise de décision et la circulation de l'information. Le directeur est seul à connaître l'ensemble des travaux du laboratoire; il est par ailleurs en relations avec de nombreux organismes universitaires ou privés, et possède donc de nombreuses informations utilisables directement pour le placement ou l'avancement des chercheurs... ce qui accentue encore son pouvoir de fait et lui permet d'être plus « *structurant* » (pour les raisons indiquées plus haut la structuration du groupe et de ses objectifs va se faire autour de la personne et des idées du directeur) et ce d'autant plus qu'il semble particulièrement désireux d'augmenter l'unité scientifique et humaine du laboratoire (« *il est soucieux de l'avenir de son personnel et de l'avenir de son laboratoire* »).

Des difficultés apparaissent pourtant au niveau des prises de décisions collectives. On reprochera alors au directeur d'être trop libéral : « *il ne prend pas les décisions, il n'impose pas* », ce qui nuit, d'après les détracteurs, à l'efficacité générale du labo, même sur le plan du travail scientifique. Il semble qu'il y ait en quelque sorte contradiction entre cette attitude libérale et les pouvoirs réels possédés par le directeur du fait de sa personne et de la situation. La structure générale de l'Université ne peut qu'accentuer ce hiatus dans la mesure où elle oblige souvent les responsables à prendre des décisions rapides sans qu'ils aient toujours le loisir de consulter l'ensemble des membres concernés du laboratoire.

Cette situation est d'ailleurs assez générale. On peut considérer comme un indice le fait que chaque laboratoire est défini, dans les discussions courantes, par le nom du directeur et non par son titre fonctionnel.

### III. Organisation spatiale et relations interpersonnelles dans le laboratoire

Il existe un lien évident entre l'organisation architecturale du laboratoire et les communications entre les personnes. Chaque individu, chaque sous-groupe a en effet tendance à organiser un « territoire », des « circuits de communications » spatialement définis. Inversement l'organisation réelle des salles, bureaux... a une influence positive ou négative sur les échanges.

Dans le cas du laboratoire C.A.P. l'organisation architecturale serait plutôt un frein du fait du manque évident de place. De forme rectangulaire le laboratoire est composé de 9 salles : 5 bureaux et 4 laboratoires placés de part et d'autre d'un couloir central ouvert aux deux extrémités (nous dirons « côté escalier » et « côté ascenseur »). De l'analyse de la structure spatiale je retiendrai les éléments suivants :

1. L'entrée « principale » (au plan fonctionnel) est « côté escalier », avec le bureau du directeur à gauche, et un bureau de chercheurs à droite (à forte majorité féminine) servant aussi de secrétariat et considéré par quelques-uns comme « la pièce de tout le monde ». La suivante (à droite) comporte les appareils communs.
2. L'entrée « côté ascenseur » est significativement plus souvent empruntée par ceux qui sont plus distants ou volontiers critiques vis-à-vis du directeur.
3. D'ailleurs le premier bureau « côté ascenseur », et donc

(1) W. R. Bion : Recherches sur les petits groupes, Paris, P. U. F. 1965.

le plus éloigné de l'entrée (escalier) et du directeur, est seulement occupé par des hommes et a été catalogué par certains comme « le bureau-oubliettes » ou « le refuge des grognards ». La pancarte « visites interdites » marque, humoristiquement d'ailleurs, un certain isolement, confirmé également par la faible densité de « va-et-vient » et « d'arrêt discussion » à cet endroit du labo (j'appelle ainsi le processus par lequel plusieurs personnes, s'étant d'abord rencontrées fortuitement engagent une conversation sur place, au pas d'une porte, dans un couloir, sur un palier... Les lieux de ces arrêts ne sont pas aléatoires : certains sont privilégiés du fait non seulement de la structure des lieux mais aussi du poids et de la structure des relations entre les personnes réparties dans ces lieux.

L'analyse des entretiens nous amène à constater que tous les membres du laboratoire ne sont pas nécessairement satisfaits de leur « position », spatiale et relationnelle tout à la fois. Afin de connaître les désirs de transformation nous proposâmes à l'ensemble des membres du laboratoire de répondre aux questions suivantes :

1. Dans les locaux actuels comment envisageriez-vous la distribution des emplacements aux différents membres du laboratoire? (à partir du plan de labo).
2. a) Sur un plan idéal quelle serait, selon vous, la meilleure organisation spatiale d'un laboratoire?
2. b) Dans ce schéma idéal remplacez les différents membres du laboratoire actuel.

3. Quels sont les principaux critères qui vous ont guidés dans cette distribution des différents membres aux différents emplacements?

Partant des questions 1 et 2b il nous a été possible de connaître les changements individuellement désirés non seulement pour soi mais aussi pour les autres, puisqu'il s'agissait pour chacun de replacer tous les membres du laboratoire les uns par rapport aux autres, dans la structure actuelle ou dans la structure spatiale idéale. Il n'est pas question d'analyser ici les changements en fonction des individus qui les proposent, mais plutôt de voir si la somme des changements ainsi proposés transforme la structure relationnelle actuelle et si oui de quelle façon, si non pourquoi?

Le tableau n° 1 indique les résultats quantitatifs obtenus dans le décompte de fois où deux personnes ont été placées simultanément dans le même laboratoire ou dans le même bureau. Nous n'avons tenu compte que des « présences duelles » proposées au moins cinq fois. Par cette méthode des demandes trop personnalisées ou peu fréquemment perçues sont dès lors éliminées, et nous nous trouvons en présence d'une synthèse collective des « représentations spatiales ».

Or, que constatons-nous?

1. Le directeur n'est pas représenté dans ce tableau dans la mesure où il est toujours placé seul dans un bureau.

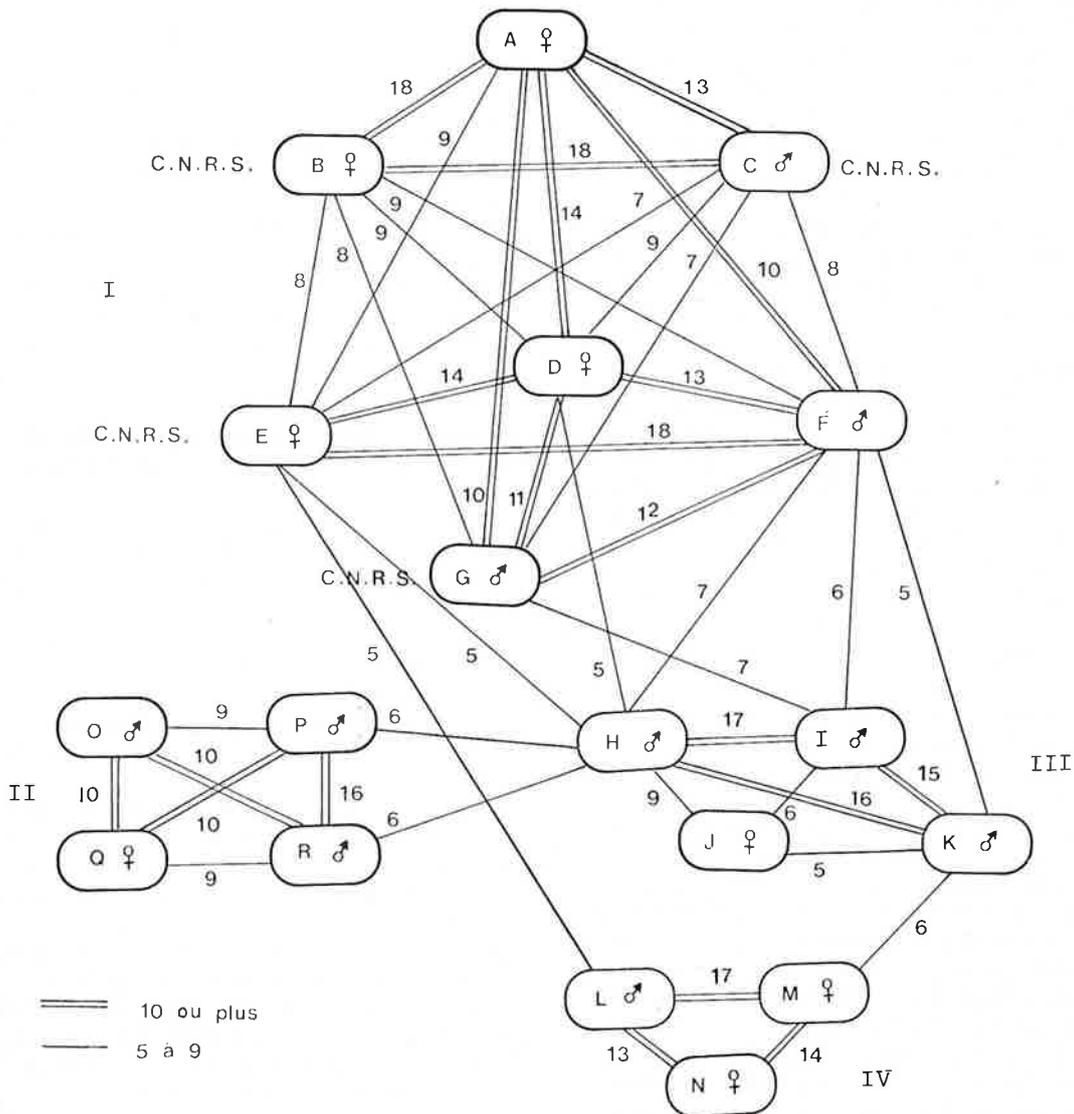


Tableau n° 1.

Étude quantitative des « présences duelles » dans les laboratoires ou les bureaux (nombre de fois où deux personnes sont placées simultanément dans le même bureau ou laboratoire. Ex. A et B mises 18 fois ensemble).

2. Les techniciens sont, soit oubliés, soit spatialement isolés, soit placés de façon si spécifique par chacun qu'une relation spatiale d'un chercheur et d'un technicien n'est jamais proposée plus de quatre fois.

3. Il en est de même pour les chercheurs intégrés à l'équipe mais travaillant à l'I.N.S.A.

4. La représentation obtenue montre la tendance des membres à privilégier l'existence de quatre sous-ensembles, pouvant être chimiquement définis : ainsi le groupe I recouvre les « photochimies » et les « amino-alcools », le groupe II les « organomercuriques », le groupe III les « analyses structurales et physicochimie », et groupe IV les « amines éthyléniques et imines ». Nous retrouvons ainsi de façon assez stéréotypée les relations et groupes actuels (les membres du même groupe étant actuellement placés dans un même labo).

D'un tel résultat que peut-on déduire ?

Chaque membre du groupe perçoit certains changements partiels souhaitables, ceux concernant plus particulièrement sa propre position et la position de ceux qui sont proches de lui. Il a tendance à maintenir le statu quo pour le reste du laboratoire.

Les résultats ont été obtenus par l'étude de l'ensemble labo + bureaux. Peut-être obtiendrions-nous des résultats un peu différents en analysant les relations dans les bureaux uniquement ? Mais la structure est-elle vraiment déterminée à partir des seuls critères d'affinités chimiques ? Si c'est le cas, les marges de liberté se trouvent dès lors très restreintes et les changements spatiaux peu probables. La communauté d'intérêt scientifique suffit-elle pour déterminer un travail commun, un voisinage dans le même laboratoire, dans le même bureau ? s'agit-il plutôt de contraintes matérielles liées par exemple à la nécessité d'utiliser tels appareils communs ?

L'attitude qui consiste à grouper les chercheurs à partir de la communauté ou de la proximité des travaux (« *ce qui est le plus désagréable pour un chercheur c'est l'isolement intellectuel, chacun éprouvant le besoin de discuter avec quelqu'un de son sujet de recherches et le meilleur auditeur est celui qui a des préoccupations voisines* ») apparaît logiquement justifiée. Mais cette tendance à considérer que seuls peuvent vous apporter ceux qui sont semblables à vous n'est-elle pas dangereuse à long terme dans la mesure où elle accentue les cloisonnements et la spécialisation à outrance au plan de la production scientifique, en même temps qu'elle accentue les clivages, les conflits au plan relationnel ? La division du travail, la spécialisation, l'existence de sous-ensembles différemment orientés, et le travail individuel sont nécessaires à l'efficacité dans le fonctionnement de l'institution. Un groupe trop « fusionnel » aurait en effet tendance à valoriser les relations affectives, les loisirs communs, à éjecter plus ou moins la production efficace, à accentuer la conformité sociale et par là à brimer l'effort individuel.

Mais il y a toujours un danger à trop dissocier les fonctions, les rôles et les groupes, à trop cristalliser les relations.

L'interaction entre des personnes différentes, ayant des intérêts scientifiques, des options idéologiques, des attitudes relationnelles et des aptitudes intellectuelles différentes, peut être d'une grande richesse. La créativité intellectuelle, particulièrement scientifique, intervient presque toujours grâce à des individus ou des groupes s'installant à des « *carrefours interdisciplinaires* ». Dans le cas contraire on peut, de façon sans doute efficace approfondir des sillons déjà tracés, mais accentuer dans le même temps les conflits d'école, les travaux parcellaires...

Le laboratoire doit donc avoir une « *unité de recherche* » certes, mais cette unité scientifique n'est effective que si elle s'appuie sur une unité psycho-sociale, une *cohésion dans les relations interpersonnelles* laquelle n'implique pas,

bien au contraire, uniformité dans les affinités, les intérêts, les attitudes, mais cette cohésion ne devient véritablement facteur de progrès que si elle est bâtie sur l'acceptation de l'autre tel qu'il est, c'est-à-dire différent de soi, parfois même opposé, sur le plan scientifique, idéologique, affectif. Pour connaître la structure psycho-sociale véritable du groupe, son degré de cohésion, une analyse des relations « *sociométriques* » est nécessaire. Elle permet en particulier de mieux comprendre les tensions et les insatisfactions ressenties dans le groupe. (Les relations sociométriques sont obtenues par l'analyse de choix et de rejets exprimés par les membres d'un groupe à propos de questions comme celles-ci : « Si vous deviez entreprendre un voyage à l'étranger, qui choisiriez-vous dans le groupe pour vous accompagner ? Par qui pensez-vous être choisi ? Avec qui n'aimeriez-vous pas entreprendre un tel voyage ? Par qui pensez-vous être « *écarté* » ?

Mais une telle analyse n'est pas sans danger, le groupe doit être suffisamment préparé pour accepter une telle « *image sociométrique* » et pouvoir l'analyser en toute « *sérénité* » (bien difficile à obtenir et maintenir !).

#### IV. Le laboratoire idéal

La question concernant la représentation idéale d'un laboratoire incitait à proposer une structure susceptible de répondre aux impératifs scientifiques et humains, sans se soucier des règles architecturales.

Trois formes ont été proposées : le cercle, le carré, le rectangle.

La structure circulaire semble se caractériser par le désir d'une égalité absolue des membres du groupe situés symboliquement sur la circonférence ou sur les rayons y compris dans leur distance par rapport au directeur à qui l'on accorde, et à lui seul, une position privilégiée : le centre du cercle (« *le patron au milieu afin d'éviter certaines positions géographiques privilégiées* » ! ?).

Quelles que soient les structures proposées il est intéressant de voir où les sujets placent le bureau du directeur, les structures et appareils communs : secrétariat, bibliothèque, atelier... (le directeur étant en quelque sorte fonctionnellement perçu comme élément de ce patrimoine commun). Le directeur peut être perçu comme le représentant du laboratoire par rapport à l'extérieur, comme le « *médiateur interne-externe* ». Son bureau est alors placé de préférence à l'entrée du laboratoire (cf. tableau n° 2, structures *c* ; *d* ; *e*). Dans de telles structures, souvent perçues comme ouvertes vers l'extérieur, et cloisonnées au-dedans (alors que les structures « *fermées* » par rapport à l'extérieur sont présentées moins cloisonnées à l'intérieur, plus plastiques dans les communications entre labos et bureaux...) le groupe doit être cohérent pour un fonctionnement satisfaisant dans la mesure où le *directeur*, souvent absent du fait de son rôle supposé de « *représentant du laboratoire* » dans les structures universitaires ou extra-universitaires, ne peut jouer ou mal le rôle de catalyseur, de médiateur interne, de ferment de cohésion du groupe lui-même.

Le directeur peut au contraire être perçu surtout dans son rôle de *contrôle et de médiation interne*, le bureau du directeur sera placé de préférence au centre de la structure, entouré de tous les services communs. Dans la mesure où ces deux rôles sont complémentaires, toutes les structures intermédiaires sont possibles. Dans la structure *c* (tableau 2) on a réussi à proposer une structure dans laquelle le bureau du directeur et les services communs sont simultanément à l'entrée et au centre.

Dans la structure du laboratoire deux éléments entrent en jeu : la *répartition relationnelle* (qui va avec qui ? et où ?), la *structuration fonctionnelle* : les salles ne sont pas attribuées à des individus mais à des fonctions : administratives, techniques, scientifiques. C'est le cas des

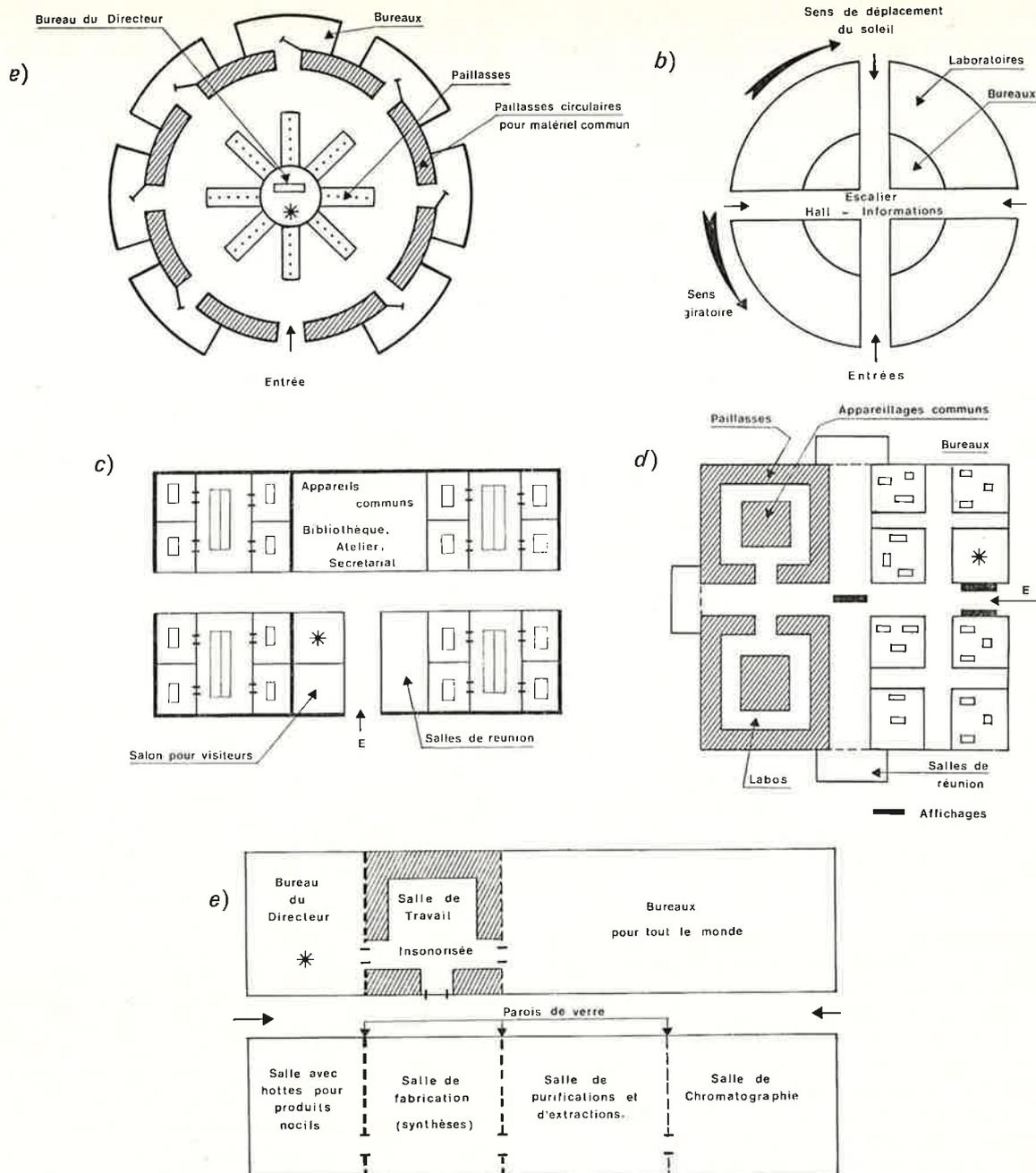


Tableau 2 : Représentations idéales du laboratoire.

a) Structure circulaire fermée, b) circulaire ouverte, c) quadrangulaire fermée, d) rectangulaire ouverte, e) structure de type fonctionnel.

services communs déjà cités. Nous voyons dans la structure e (tableau 2) l'exemple du type « fonctionnel scientifique », où tous les bureaux sont placés dans la même salle et où les chercheurs n'ont pas « leur laboratoire » ni « leur paillasse » mais peuvent utiliser telle ou telle salle spécialisée, en fonction des besoins. Dans une telle structure se trouve rejetée la notion de « territoire » individuel, et le problème relationnel résolu par la « salle commune » séparée du bureau du directeur par une salle insonorisée utilisable par tous (les cloisons séparatrices étant en verre tout le monde peut voir tout le monde). L'auteur de cette structure déclare « je crois à la possibilité d'une vie communautaire dans le travail ».

La tendance à structurer le laboratoire de façon fonctionnelle est souvent associée à la perception de l'unité scientifique, des objectifs communs. Pour être véritablement adaptée, et par là éviter le danger du technocratisme, une telle tendance doit s'accommoder d'une structure de communications internes ouverte au maximum permettant à chacun d'exprimer ses désirs et

points de vue, d'apporter au groupe le maximum d'informations. L'unité ne s'obtient pas seulement à partir de choix de thèmes scientifiques et de répartition spatiale, elle n'est possible que lorsque les facteurs de cohésion et de coopération compensent ou orientent différemment les facteurs de compétition. L'unité du groupe ne peut se faire contre les personnes, l'attitude de rejet du groupe ou de certains envers un seul déviant ou marginal, peut mettre gravement en péril l'unité du groupe, même si cette unité est temporairement obtenue contre ce déviant. Dans ce cas on augmente la tension du groupe, la rigidité et la conformité à des normes implicites sans pour autant atteindre l'unité dynamique seule susceptible de permettre efficacité et progrès par l'assouplissement ou le changement de ces normes.

## V. La laboratoire et ses relations avec l'extérieur

Nous avons déjà été amenés, à propos de l'étude sur l'autorité et les relations interpersonnelles dans le laboratoire à noter l'importance des relations avec

l'extérieur. Et cela se conçoit dans la mesure où le laboratoire n'est pas une structure isolée. Il interagit avec d'autres structures, à l'intérieur et à l'extérieur de l'Université. L'étude de telles interactions apparaît essentielle pour connaître la représentation du laboratoire par les personnes des structures avec lesquelles il est en interaction, l'impact de ces interactions sur la vie et l'évolution du laboratoire, plus particulièrement en ce qui concerne les facteurs administratifs, financiers, professionnels, scientifiques. L'obtention de postes, l'avancement du personnel, l'obtention de crédits... dépendent de décisions prises dans des institutions diverses, régionales ou nationales (conseil de l'Université, C.N.R.S., ...) sur le plan scientifique et professionnel, diverses institutions entrent en jeu soit pour demander des informations, des cours, des expériences... soit pour offrir des congrès, séminaires, directions de thèses, propositions de placement...). Le directeur joue dans ces relations avec l'extérieur un rôle capital, aussi bien sur le plan de l'Université (élu président de l'U.E.R., représentant cette dernière au conseil de l'Université...) que sur le plan des relations avec les institutions à vocation « chimique » : instituts, écoles ou laboratoires privés. La façon dont il assume cette médiation sera différemment interprétée selon que les personnes interrogées ont une connaissance plus ou moins précise du fonctionnement du laboratoire.

L'un des aspects les plus intéressants des relations extérieures est sans nul doute la recherche d'une collaboration plus étroite entre les divers laboratoires de l'U.E.R. de chimie organique. Cette collaboration n'apparaît pas facile car les grands laboratoires tiennent à garder au maximum leur individualité, et beaucoup regrettent la suscipion qui s'installe parfois entre « patrons ». On note cependant quelques tentatives de rapprochements entre le labo C.A.P. et le laboratoire X... pour la mise en commun bibliographique, le démarrage souhaité d'une bibliothèque, la mise en place d'une commission inter-labo « afin que chacun puisse faire part de ses travaux », de « sorties récréatives »... Mais ces essais semblent s'être heurtés à la réticence de patrons ou de chercheurs, en particulier lorsqu'il s'agit de promouvoir l'idée de recherches effectuées en équipe (les plus productifs sont parfois ceux qui préfèrent travailler seuls, mais sont-ils nécessairement plus créatifs?).

Il n'existe pas de relations officielles avec les syndicats, mais cette variable joue un rôle important aussi bien dans les relations personnelles entre chercheurs de laboratoires différents que dans les relations à l'intérieur même du laboratoire. En ce qui concerne les relations avec les laboratoires et instituts de chimie :

1. Les contacts avec les laboratoires pharmaceutiques privés ne touchent que certains chercheurs intéressés. Les relations industrielles et financières semblent céder le pas à des relations plus informelles (conseils, demandes...) surtout avec le directeur. Ces contacts sont d'ailleurs diversement souhaités, le rapport Université-Industrie étant différemment perçu selon l'idéologie que l'on soutient.
2. Les relations entre la chimie organique et la chimie minérale sont difficiles ou faibles du fait de la scission en deux U.E.R. Cette scission est en général perçue comme regrettable au plan scientifique, mais citée comme un exemple typique de défense de « territoire » et de la difficulté de collaboration entre labos, alors que les structures favorisent la compétition et la défense de privilèges.
3. La relation avec diverses structures d'enseignement permet à certains membres du laboratoire une prise de responsabilité pédagogique provoquant une certaine décentration par rapport au labo. Peut-on considérer cette décentration comme souhaitable ou non pour l'individu ?

(diversité ou dispersion?) pour le laboratoire? (morcellement ou expansion?).

## VI. Perception des changements et prospective : les laboratoires et l'université

Comme nous avons essayé de le montrer notre intervention avait essentiellement pour but, à partir d'entretiens, de questionnaires ou d'observations diverses, d'analyser le fonctionnement d'un laboratoire. Plutôt qu'une analyse exhaustive (peu souhaitable pour des raisons morales, mais aussi peu utile pour ceux des lecteurs non-concernés) nous avons préféré retenir les éléments susceptibles de généralisation, et d'utilisation par tous ceux qui s'intéressent à la marche scientifique et humaine de leur laboratoire ou du service dans lequel ils passent la moitié de leur temps. Plutôt que de fuir les problèmes posés, n'est-il pas préférable de les étudier de la façon la plus objective et rationnelle, de se donner les moyens d'améliorer le fonctionnement administratif, scientifique et humain de l'institution étudiée ?

Mais on peut adopter bien des stratégies personnelles à propos des « changements ». Pourquoi changerais-je la situation actuelle si elle me profite, et si les changements limitent mes privilèges au profit de ceux que je perçois comme des concurrents ? En fait, aucune position hiérarchique n'est vraiment satisfaisante pour moi (*sic*) : de ce fait, quelle que soit ma position, je peux hésiter entre défendre mes privilèges ou désirer les augmenter. Bien sûr le désir de changement peut s'appuyer sur des raisons moins individualistes, moins utilitaristes (même si les structures actuelles favorisent ces raisons). Je vais alors m'intéresser dans un premier temps à ceux de « mon territoire », à ceux que je perçois comme faisant partie de « mon écurie ». Je vais essayer de favoriser au maximum leur formation scientifique, leur promotion professionnelle... s'il n'y a personne dans mon territoire je chercherai à y introduire des chercheurs (des 3<sup>e</sup> cycles par exemple) je chercherai à structurer une équipe « triée sur le volet » (à partir de critères scientifiques et affectifs).

Faisant encore un pas de plus, je puis essayer de faire coïncider mon territoire et le laboratoire, devenir le ferment dynamique, unificateur de l'ensemble. Une telle unification ne saurait être confondue avec uniformité. Deux tentations se présentent alors à moi :

réduire les déviants (c'est-à-dire ceux qui n'entrent pas dans le modèle normatif que j'utilise pour juger de la valeur scientifique ou de la distance affective par rapport à moi d'un bon chercheur). Je puis aller jusqu'à leur proposer une bonne place ailleurs ;  
introduire de nouveaux éléments, plus « cohérents » par rapport à l'image que je me fais du bon chercheur.

Je puis encore faire un pas de plus si constatant le danger de la centralisation du pouvoir, si constatant le manque de créativité du groupe, je cherche à équilibrer les pouvoirs, à permettre à chacun de prendre ses responsabilités, d'organiser ses propres cadres de référence, à permettre à des sous-ensembles de se structurer, de prendre des initiatives, acceptant par là le risque de l'acquisition par les individus et les groupes d'une autonomie scientifique, et pédagogique.

En fait, à quelque niveau hiérarchique que je me situe, je ne puis à moi seul amener un changement véritable au niveau du groupe. Ce changement intervient si le groupe existe vraiment en tant que tel (psychologiquement et pas seulement administrativement). De nombreuses étapes intermédiaires sont donc nécessaires qui doivent améliorer les communications entre les personnes, régler chemin faisant et de façon suffisamment explicite, les différends

concernant le leadership (structure d'autorité et conquête du pouvoir).

Des améliorations importantes peuvent déjà être obtenues si les membres arrivent à dépasser la rigidité des communications de type administratif. Mais certaines transformations au niveau de tel ou tel laboratoire, dans tel ou tel aspect de la vie quotidienne ne sont possibles que si un courant se crée entre laboratoires, et les communications s'enrichissent et s'assouplissent à ce niveau également. Mais plus nous nous éloignons de l'individu au travail, des sous-groupes élémentaires d'affinité et de travail et plus nous risquons de voir apparaître le danger bureaucratique et technocratique : décisions, programmes et structures... mis en place ou enregistrés en cabinet ou en coulisses, loin des réalités. Aucun changement véritable n'intervient sans l'assentiment profond des groupes et des personnes concernés. Plus encore, aucun changement véritable n'intervient s'il n'est véritablement désiré par au moins une minorité agissante susceptible de mobiliser l'ensemble du groupe concerné. Le responsable institutionnel doit s'appuyer sur cette minorité, non pour augmenter sa propre autorité personnelle, mais permettre l'avènement d'une communauté d'intérêts véritables, sans laquelle les travaux de groupe et les décisions collectives sont impossibles, superficiels ou anarchiques.

Que peut apporter la psycho-sociologie aux personnes et aux groupes cherchant à améliorer les communications, à instaurer le travail de groupe? Beaucoup, si l'on accepte d'emblée de la voir de façon réaliste (et non de façon mythique, mystérieuse, comme une panacée ou une discipline machiavélique et diabolique) comme un ensemble de moyens rationnels de réflexion et d'action. La première idée qui vient à l'esprit est de penser que les difficultés proviennent des individus, qui n'ont jamais appris à animer des réunions, à analyser des phénomènes de groupes, à comprendre les mécanismes institutionnels. C'est de là que part la conception courante d'une *formation permanente* seulement centrée sur la formation

des personnes (comme s'il suffisait de transformer les personnes sans toucher aux structures, pour faire évoluer les situations!).

Il est bien sûr possible de créer des stages et séminaires ouverts à des personnes volontaires et dont l'objectif serait d'accélérer la prise de conscience des phénomènes psycho-sociaux, et de proposer une formation pratique à la réunion-discussion, à la prise de décision en groupe, à l'étude des processus de communications, d'observations... Mais, comme le montre l'expérience quotidienne, cela n'apparaît pas suffisant dans la mesure où, revenu dans son institution professionnelle, l'individu « *formé ou informé* » se sent impuissant à y traduire ce qu'il perçoit mieux maintenant par des transformations nécessaires.

Des actions à l'intérieur des institutions s'avèrent nécessaires, car c'est là que la véritable formation se fera (de même que la pédagogie ne s'apprend pas seulement dans les livres mais aussi et surtout dans le contact quotidien ou fréquent avec les groupes d'élèves) et que les transformations s'opéreront. L'expérience dans le laboratoire C.A.P., telle que nous venons de la relater, ne serait en fait que le premier temps d'une intervention véritable. Mais de telles interventions n'ont de sens que si elles sont prises en charge par l'Université, en vue d'objectifs précis et rationnellement définis, les moyens et les crédits également définis et répartis sur une ou deux expériences pilotes (ce qui est tout différent d'une expérience isolée dans un laboratoire, sans prise en charge officielle). Cette participation des institutions universitaires ne saurait être perçue non plus comme totalement déterminante, mais elle serait en tout cas déterminante pour créer un climat de recherche et de lucidité qui remplacerait le climat de suspicion et de sourde angoisse dans lequel vivent les chercheurs et enseignants de l'Université et favoriserait la résurgence d'attitudes plus constructives, délaissant l'alternative pessimisme-optimisme béat, au profit d'attitudes plus lucides, préparant des réflexions et actions scientifiquement contrôlées.

---

### A propos de la non-directivité \*

par Louis Not

(Département des sciences de l'éducation,  
Université de Toulouse-le-Mirail)

La non-directivité est difficile à définir, car elle est susceptible de prendre diverses formes et différents degrés, c'est pourquoi, dans son ouvrage, G. Snyders a choisi de renoncer à cette définition préalable au profit d'une étude en extension : il présente les différents systèmes en crescendo et les analyse à partir des expériences ou textes fondamentaux, selon deux axes, l'un politique, l'autre pédagogique.

Il part des expériences de Lewin, Lipitt, et White. Elles tendent à montrer, on le sait, la supériorité d'un groupe démocratique par rapport aux groupes où le moniteur est, soit autoritaire, soit non-interventionniste ; mais le sens donné à ces qualificatifs est discutable, et les activités proposées aux élèves sans rapport avec celles qui caractérisent la classe. Instructives pour une connaissance des effets de groupe dans une classe, ces expériences n'apportent rien au delà. Pour elles comme pour les observations effectuées par Lewin, à l'occasion d'une campagne de propagande auprès des ménagères, la question fondamentale est de savoir à quel moment on entre dans le pédagogique.

Avec S. Neill, ce sont les « libres enfants de Summerhill », mais de quoi sont-ils libérés ? se demande l'auteur ? Où conduit le rejet systématique de toute contrainte (ordres, interdits, prescriptions ou guidages) qui laisse l'enfant se diriger à partir de son désir ? Sur le plan politique, c'est au conformisme et à la bonne conscience par refus de vérité au nom de la faillite du monde, à la sélection conservatrice par sacralisation du désir, et à une rupture avec le monde par une psychologisation des problèmes sociaux qui en masque les aspects politiques. Sur le plan pédagogique, l'Autre, conçu comme limite à la liberté de chacun (à quoi s'oppose la conception marxiste de l'Autre comme réalisation de cette liberté) et les présupposés d'incommunicabilité et de non-convergence entre l'enfant et l'adulte, justifient la non-directivité mais laissent place aux préjugés, stéréotypes et autres « vérités » de l'enfant, faute des supports offerts par un

\* Présentation du livre de G. Snyders : *Où vont les pédagogies non directives*, édité par les Presses Universitaires de France, Collection S.U.P., Section l'Éducateur, 324 p., Paris, 1973.

milieu de vie et une culture qui sont ici récusés. Au total, même à l'égard de la sexualité libérée, la sagesse des élèves de Neill apparaît plus comme un refoulement que comme un dépassement de leurs problèmes et l'affirmation d'égalité entre eux et lui est finalement illusoire. Ce qui est positif ici, c'est d'avoir osé la vie sexuelle, scruté les prescriptions et contraintes et dénoncé les menaces et craintes qui leur sont corrélatives, enfin d'avoir proposé une éducation qui s'oriente vers le bonheur de l'enfant en faisant appel à sa personnalité tout entière et pas seulement aux activités intellectuelles. Hélas, la dernière ligne est sans espoir : « Non, les enfants de Summerhill ne sont pas heureux. »

Avec M. A. Bany et L. V. Johnson, le maître adopte une attitude aussi neutre que possible pour permettre aux élèves d'apprendre ce qui est juste et constitue des comportements acceptables à travers des activités collectives de type scolaire ou autre, effectuées en régime démocratique. Mais la démocratie ne se limite-t-elle pas aux enfants issus des classes favorisées qui ont plus de moyens que les autres pour se faire entendre? N'a-t-on pas systématiquement écarté les situations authentiquement conflictuelles qui risqueraient de faire voler la méthode en éclats? Qu'obtient-on d'autre qu'une soumission au groupe qui n'a rien de commun avec la démocratie? Et du point de vue pédagogique, n'y a-t-il d'autre choix que la non-directivité ou l'autorité bornée à laquelle on l'oppose? L'auteur remarque qu'il est facile de rendre les enfants satisfaits en renonçant à évaluer, à juger, à critiquer leurs opinions et leurs travaux, mais n'est-ce pas encourager l'infantilisme et risquer de susciter l'anxiété que provoque un monde où tout est également accepté, mais par là-même également dédaigné? Enfin, le projet conduit à sacrifier l'acquisition du savoir au développement émotionnel bien qu'une telle rupture soit insoutenable. Il reste, et c'est l'aspect positif du système, l'importance du groupe-classe, et l'idée que le rapport pédagogique est rapport à un groupe dans une perspective de réciprocité.

Organisant et dirigeant eux-mêmes leurs activités, les groupes de 4 à 6 adolescents préconisés par B. Kaye et I. Rogers sont théoriquement souverains. L'enseignant n'a qu'à se mettre à la disposition des élèves pour les soutenir dans la vie qu'ils ont eux-mêmes choisie, et ceux-ci restent libres d'accepter ou de rejeter ses conseils. Mais, remarque G. Snyders, si on leur laisse ce pouvoir, n'est-ce pas « qu'on va les faire vivre dans des situations où ils ne (s'en) serviront guère que pour accepter les vues de l'adulte »? Les risques de manipulations à travers les interventions magistrales même conformes au système lui paraissent évidents. La cohésion du groupe, société très inégalitaire, fait gravement problème si l'éducateur reste fidèle aux recommandations; en outre, il n'est pas sûr que l'élève soumis à l'autorité du groupe n'en vienne pas à regretter celle du maître. Il y a aussi les risques d'erreur au plan de la connaissance, mais les résultats ne sont-ils pas dévalorisés dans cette pédagogie où l'on paraît se satisfaire de l'« être ensemble » sans se préoccuper de résultats et de besoins culturels nouveaux? Restent positifs, la réaction contre le maître souverain absolu, la perception du groupe comme un lieu où les enfants peuvent s'entraider, la sécurité qui s'ensuit et les plaisirs qu'on y goûte.

Toutes ces pédagogies s'organisent sur le modèle du « grand frère qui aide de ses conseils sans jamais imposer son autorité ».

Au-delà vient C. Rogers, « le thérapeute présent qui

s'efforce à ne pas peser plus qu'un absent », « pour pouvoir s'acquitter de sa fonction et acquérir une nouvelle sorte de présence ». Sa pédagogie, transposition de sa thérapeutique, procède de fondements identiques : les personnes sont en situation d'incommunicabilité radicale; chacune a toutes ses ressources en elle-même, et toute intervention directive la dévalorise, d'où la joie d'être soi-même qui coïncide avec le Bien; l'individu retrouve sa bonté fondamentale dès qu'il est libéré de ses attitudes de défense et ouvert à l'intégralité de son expérience, et celle-ci ne peut être éprouvée qu'à l'abri de l'angoisse liée aux exigences d'autrui. Il faut au client (ou à l'élève) une atmosphère exempte de menace, un Autre avec lequel s'exprimer et qui jette un regard nouveau sur l'expérience considérée. Il lui faut se convaincre qu'il possède toutes les ressources pour surmonter ses difficultés, et il a besoin de quelqu'un qui joue le rôle de miroir dans le dialogue mené avec lui. Concrètement, le professeur n'exerce aucun pouvoir sur l'étudiant, il n'impose pas de travail, renonce à juger ou évaluer, et ne fait d'exposé que si on le lui demande; mais ses opinions ne prennent jamais valeur de modèle; son rôle est de créer un climat dans lequel, se sentant compris et admis, l'élève ait envie de s'exprimer et y parvienne; l'enseignement est confrontation de l'étudiant avec des problèmes qui le concernent.

A G. Snyders, cette perspective « paraît déboucher sur des résultats entièrement conservateurs et conformistes ». On s'y propose de changer l'individu pour lui faire voir autrement l'ordre du monde sans toucher à celui-ci, comme si tous les obstacles étaient en l'individu et aucun dans le monde; c'est laisser croire en particulier que les problèmes sociaux se réduisent à des problèmes de communication et engendrer ainsi des attitudes de compromis et de résignation. Plus généralement, l'auteur voit, dans le système, une idolâtrie du changement sans réflexion sur ses objectifs, et un retour à un formalisme scolastique quand on se propose d'apprendre à apprendre, et d'apprendre à changer sans se préoccuper des connaissances à apprendre : il n'y a ici rien à apprendre, et la seule œuvre valable, c'est de se raconter. En somme, cette pédagogie qui n'a d'autre désir que la relation enferme l'individu en lui-même et dans l'incommunicabilité, qu'il s'agisse de parents et enfants, générations entre elles, thérapeute et client, professeurs et élèves, et finalement entre les élèves et la culture. Tout n'est sauvé que par la Providence qui apparaît comme le concept implicite mais central du roguisme, inspirateur d'acceptation conservatrice. Enfin, c'est une pédagogie de psychiatre; le glissement d'un domaine à l'autre est sans doute illégitime et dangereux « dans la mesure où la communication, la relation veulent se poser comme épuisant la totalité de l'acte pédagogique »; il n'en est pas moins vrai qu'ainsi « Rogers dévoile les risques inhérents au rapport pédagogique et incite par là l'enseignant à une vigilance constante ». Aussi faut-il le dépasser, et non pas l'ignorer.

Un pas de plus et le psycho-pédagogue abandonne tout pouvoir dans la conviction qu'il sera repris en charge par le groupe. « Mais, est-il possible de jouer à l'absent? » se demande l'auteur.

Et il analyse d'abord les hésitations de G. Ferry pédagogue sur la définition de la non-directivité (enseignant de type compréhensif ou qui a abjuré tous ses pouvoirs) sur l'importance des contenus enseignés (priorité au relationnel ou au cognitif?) sur la place du maître (privilegié par essence ou un parmi les autres?) Néanmoins, son travail révèle l'importance du groupe pour arracher l'élève à

« l'écrasant face à face avec le maître », lui permettre à travers rôles et initiatives de sortir d'une dépendance de type infantile, susciter la participation effective de tous, et par là-même l'apprentissage du travail et de la coopération : il provoque en même temps un renouvellement du rapport pédagogique et, à travers lui, de la relation à autrui. Quant à son travail de psychologue analysant dans un climat non directif les communications à l'intérieur d'une classe pour lever les blocages, il peut suggérer un certain type de fonction psychologique à condition qu'on n'en vienne pas ainsi à privilégier les opinions et attitudes les plus infantiles comme dans cette expérience où « on a refusé le professeur pour se précipiter dans les nostalgies du petit enfant accroché à sa mère ».

Pour D. Hameline et Sœur M. J. Dardelin, le danger de l'enseignement traditionnel n'est pas fondamentalement dans les contraintes qu'il impose, mais dans l'aide qu'il apporte en mâchant la besogne et en réduisant les tensions dans le groupe, aide méprisante et contraignante, trop facilement acceptée par l'élève. Le groupe doit construire lui-même sa solution ; abandonnant toute autorité, le maître prend un rôle d'expert répondant à toute demande. Mais contrairement à ce qu'on affirme souvent, la non-directivité engendre l'angoisse ; le groupe doit d'abord la vivre ; il en sortira grâce aux élucidations qu'apportera le maître sollicité d'intervenir, et s'orientera alors vers la coopération communautaire. Mais le maître ne retrouve-t-il pas ainsi et par les informations qu'il apporte, son autorité, en apparence abolie ? Il laisse au groupe la responsabilité des sanctions, mais n'entretient-il pas ainsi l'angoisse ? Enfin, dans la recherche du vrai, « toutes les propositions, celles du maître, celles des philosophes, celles de professeurs se trouvent placées à égalité sur le même plan » d'où scepticisme entraînant conservatisme, mais l'angoisse n'est pas dépassée. G. Snyders montre qu'ainsi conçue, la non-directivité s'inscrit parfaitement dans une perspective chrétienne, et il dresse une critique parallèle de l'une et l'autre, soulignant, au passage, le mérite qu'il y a à avoir révélé « l'inquiétude au sein d'une non-directivité qui avait tendance à se poser comme solution paisible ».

M. Lobrot note aussi cette angoisse première dans la classe autogérée en qui il voit la solution au problème posé par le rapport entre les tâches scolaires et l'existence de l'enfant, inséparable du rapport vécu entre maître et élèves. Tout pouvoir, on le sait, y est aboli : la contribution magistrale s'y réduit à fournir les informations demandées et à élucider les expériences vécues ; la dialectique « entre moi et l'autre » y assure les incitations à l'activité et le développement du savoir ; le groupe trouve ses orientations, toutes supposées bénéfiques, par les seules vertus de la jeunesse. Mais n'est-on pas ainsi amené à masquer la lutte des classes en centrant tout sur celle des générations ? Cette pédagogie n'implique-t-elle pas une dévalorisation des contenus au profit des méthodes ? Le pouvoir laissé vacant ne risque-t-il pas d'être repris, inchangé par tel élève ou tel clan ? L'analyse fondamentale du pouvoir magistral n'est-elle pas sujette à caution ? Le refus de toute contrainte n'implique-t-il pas la substitution de l'unanimité à la majorité, et dès lors, la nécessité de contenter tout le monde ? Enfin, la pédagogie est-elle toute puissante pour transformer la société ? Telles sont les principales directions que prend la critique de G. Snyders en montrant d'ailleurs que cette pédagogie nous force à clarifier nos positions, parce qu'elle refuse les demi-mesures.

Tous ces systèmes lui inspirent « beaucoup de craintes,

un peu d'espoir », titre de la première partie. La formule s'inverse pour la pédagogie de F. Oury analysée au début de la seconde qui est orientée « vers une solution ».

Ici, l'adulte exerce une influence sur l'enfant par l'intermédiaire d'institutions coopératives créées pour et par la parole des enfants, constamment revisables par le groupe lui-même et dans lesquelles chacun, pourvu d'un rôle approprié, a toute liberté pour s'exprimer. Sanctions et classements sont maintenus mais épurés de leur signification traditionnelle par le fonctionnement de l'institution elle-même. Les décisions sont prises en conseil d'équipe ou de coopérative dont la fonction est en particulier de « dédramatiser et clarifier le discours ». Mais la valeur des interventions de l'adulte est reconnue, et l'institution reste, en fait, sous son contrôle, faute de quoi on reconnaît qu'elle ne pourrait fonctionner. Les illusions habituelles touchant la spontanéité infantile et la non-directivité sont ainsi dépassées, d'où l'espoir suscité ; pourtant, il reste l'indifférence aux contenus et aussi quelques équivoques à propos de la non-directivité, en particulier une insuffisante élaboration des notions de liberté et de conflit, d'où chez F. Oury une difficulté à saisir le rôle qu'il joue, et dont il se sauve en rejetant toute analyse théorique de son système ; de là sans doute les quelques craintes qui subsistent chez G. Snyders.

En « interlude », il nous rappelle les exigences auxquelles prétend répondre la non-directivité, et il montre que celle-ci les a dévoyées. La coopération est dévoyée dans l'idée que tout ce que trouve le groupe sera également convenable, ce qui érode les points de vue et n'atteint que les lieux communs. La joie du groupe l'est dans l'illusion qu'il « va atteindre, par ses propres forces, la solidarité, l'entraide, la démocratie ». La communication l'est « en effusion de personne à personne ». L'esprit critique se dilue dans la contestation du maître et la négation de toute vérité. « De la même façon (...) paraissent (...) dévoyés les termes d'originalité, créativité, adaptation au nouveau ». Il en est de même pour le refus de travailler pour la note : le rejet de tout contrôle aboutit à un aristocratismes qui favorise les mieux pourvus et défavorise les autres. La mise en question de l'autorité est dévoyée d'une part « dans le refus de distinguer entre l'autorité du maître et celle du patron ou du policier ; d'autre part, dans l'idée qu'il suffit aux enfants d'être (...) entre eux pour devenir libres » ; la liberté aussi se dégrade souvent par manipulation. « La valeur et la richesse de l'enfant » sont « dévoyées par le rêve de l'enfant préservé, l'enfant pur en face d'un monde condamné ». Le souci d'un enseignement qui ne nuise pas aux défavorisés l'est tantôt en refus de noter, tantôt en refus de la culture. La non-directivité, estime G. Snyders, est le refuge de ceux qui constatent l'échec de l'école bourgeoise et « qui, ayant découvert la critique politique des contenus enseignés, se réfugient dans le refus, la négation et finalement le mépris », et il se demande alors si le marxisme peut inspirer une pédagogie.

Une pédagogie progressiste retire la primauté aux méthodes, y compris celles qui concernent la relation maître-élèves pour la conférer aux contenus ; pour toucher l'enfant, ceux-ci doivent être en continuité avec son expérience courante, mais aussi en rupture avec elle car elle a besoin de la culture pour surmonter ses insuffisances ; c'est une telle synthèse qui constitue l'expérience fondamentale du marxisme. Après avoir précisé ruptures et continuité, l'auteur analyse les applications pédagogiques à travers deux thèmes : l'enseignement de l'antiracisme et le rapport

pédagogique à la culture, et il montre ainsi comment sont alors évitées les erreurs ou faiblesses qu'il a dénoncées dans les pédagogies non directives. Il s'agit de tenir les deux bouts de la chaîne, celui de la culture que l'élève tire de l'expérience courante, et celui de la culture élaborée que représente le maître, et de passer par continuité mais en rupture, de l'une à l'autre. Cela permet une réinsertion des modèles sans que s'ensuive la servilité de l'élève; au total, c'est dans tous les domaines que se réalise dans l'école marxiste la synthèse continuité-rupture. Et pour conclure, G. Snyders rejette l'idée d'une école non-politique, leurre tendu par la bourgeoisie aux fins de susciter scepticisme et conservatisme comme le font les pédagogies non-directives; une pédagogie inspirée du marxisme permet au contraire de « briser les dilemmes entre l'originalité créative des enfants et le caractère impersonnel de ce qui est enseigné, entre la liberté des élèves et l'autorité du maître ».

### Le congrès de Wrocław

Un congrès international pour l'amélioration de l'enseignement de la chimie s'est tenu sous l'égide de l'U.N.E.S.C.O. à Wrocław (Pologne) du 17 au 22 septembre 1973. Il était organisé en collaboration avec l'I.U.P.A.C., l'Académie des Sciences Polonaise et le Ministère de la Science, de l'Enseignement Supérieur et de la Technique Polonais. Il a regroupé environ 120 personnes.

Les objectifs de ce congrès, définis préalablement lors d'une réunion U.N.E.S.C.O.-I.U.P.A.C. (juin 1972) peuvent être formulés comme suit :

1. Prendre connaissance des problèmes actuels et des tendances nouvelles apparues lors des quatre dernières années et concernant l'enseignement de la chimie à tous les niveaux, dans les cadres d'enseignements traditionnels et en dehors de ces cadres.
2. Analyser ces problèmes.
3. Compte tenu de l'analyse, établir un plan de coopération pour une durée de quatre ans entre les organisations internationales, nationales et régionales visant à l'amélioration constante de l'enseignement de la chimie.
4. Préparer les documents nécessaires à la réalisation du tome IV des *Tendances nouvelles de l'enseignement de la chimie* publié par l'U.N.E.S.C.O. (anglais et français), visant à diffuser sur une grande échelle l'analyse des problèmes et les solutions proposées.

Pour atteindre ces objectifs, treize documents de travail dont on trouvera la liste ci-après ont été soumis à amélioration et critiques en vue d'élaborer les versions définitives.

Les auteurs de ces documents d'orientation ont été choisis pour l'intérêt qu'ils portent à ces questions et pour l'activité qu'ils déploient. Ils ont reçu des instructions précises afin de ne pas exposer leurs idées personnelles, mais plutôt de donner une analyse objective et complète de tous les documents disponibles, et de présenter, avec une bibliographie à l'appui, un résumé des problèmes, des tendances et des mesures à prendre.

Chaque participant siégeant à titre personnel a été affecté à un seul groupe de travail, selon ses préférences. Il a été tenu compte pour la constitution de ces groupes, de la distribution géographique des participants, des facteurs

linguistiques, etc. Chaque groupe a fonctionné pendant 9 heures, en discussion libre, animée par un président.

Il était également possible, compte tenu de l'égal intérêt que chacun pouvait avoir à suivre les discussions de plusieurs thèmes, d'intervenir par écrit et de discuter avec les différents rapporteurs au cours d'une session spéciale de chaque groupe.

En résumé, tout a été mis en œuvre pour contribuer à obtenir des documents définitifs très complets. Ils porteront sur :

A. *Facteurs exerçant une influence sur les cours et programmes d'enseignement de la chimie compte tenu des changements des besoins de la société,* par Terlon Claire (France).

B. *Facteurs exerçant une influence sur les cours et programmes d'enseignement de la chimie compte tenu des changements des besoins de l'industrie et des besoins évolutifs des autres professions,* par Stern Edward S. (Royaume-Uni).

C. *Facteurs exerçant une influence sur les cours et programmes d'enseignement de la chimie compte tenu de l'évolution dans la nature et la structure de la chimie,* par Jezowska-Trzebiatowska B. (Pologne).

D. *Facteurs exerçant une influence sur les cours et programmes d'enseignement de la chimie compte tenu des caractéristiques évolutives des étudiants,* par Guerrero Ariel H. (Argentine).

E. *Facteurs exerçant une influence sur les cours et programmes d'enseignement de la chimie compte tenu des nouveaux objectifs plus détaillés de l'étude de la chimie,* par Frazer Malcolm J. (Royaume-Uni).

F. *Facteurs exerçant une influence sur les cours et programmes d'enseignement de la chimie compte tenu d'une nouvelle interprétation du processus psychologique de l'étude de la chimie,* par Hofacker Ursula (République Fédérale d'Allemagne).

G. *Facteurs exerçant une influence sur les cours et programmes d'enseignement de la chimie compte tenu des changements dans les méthodes d'enseignement de la chimie, y compris dans le rôle du travail en laboratoire,* par Achmad Sjamsul (Indonésie).

H. *Facteurs exerçant une influence sur les cours et programmes d'enseignement de la chimie compte tenu des possibilités croissantes de la nouvelle technologie de l'enseignement,* par Rao C. N. R. (Inde).

I. *Nouvelles approches du processus de développement et appréciation des programmes et cours de chimie,* par Cohen David (Australie).

J. *Amélioration des techniques d'appréciation des résultats acquis par l'étudiant,* par Ashford T. A. (États-Unis d'Amérique).

K. *Tendances nouvelles de la formation et du perfectionnement des professeurs de chimie,* par Bogatski A. V. (République socialiste soviétique d'Ukraine).

L. *Approches diverses pour l'amélioration de l'enseignement de la chimie*, par Illuminati G. (Italie).

M. *Coopération internationale pour l'amélioration des méthodes d'enseignement de la chimie : tendances et moyens*, par Parry Robert W. (États-Unis d'Amérique).

La date de parution du tome IV des *Tendances nouvelles de l'enseignement de la chimie* n'est pas encore connue. Il est clair que l'ensemble des documents A à M, même sous leur forme de projets, est extrêmement intéressant. Comme ils représentent plus de 200 pages dactylographiées, il paraît impossible d'envoyer un jeu à toutes les personnes qui en feraient la demande au Secrétariat de la S.C.F. Cependant, quiconque, intéressé par un (ou deux) d'entre eux, pourra l'obtenir en écrivant à ce Secrétariat.

Les séances plénières, suivies de débats, portaient sur : *Où va la chimie* par N. N. Semenov, lauréat du prix Nobel (U.R.S.S.), *Où va l'éducation* par A. Kaddoura (République Arabe de Syrie), *Problèmes futurs de la société concernant les scientifiques* par P. Harper (Royaume-Uni).

Enfin, des débats sur des problèmes bien connus pour ne jamais réaliser l'unanimité des points de vues ont été organisés : *Organisation et contenu des cours de l'enseignement de la chimie élémentaire*, *Nature et degré de la formation pédagogique des professeurs de chimie*

*à différents niveaux*, *Enseignement de la responsabilité sociale dans l'enseignement de la chimie*.

De l'ensemble des discussions et contacts qui ont pu être pris lors de ce congrès émane un projet de 50 « recommandations » (document N) adressées aux agences internationales, aux organisations nationales et aux institutions ne relevant pas des précédentes.

Quel est l'intérêt d'un tel congrès ? En premier lieu, c'est irréfutable, il permet d'élaborer une documentation extrêmement riche sur les problèmes concernant l'enseignement de la chimie. Ensuite, il montre que les problèmes ne se posent pas bien souvent dans les mêmes termes selon le régime politique et le développement socioéconomique du pays concerné si on ne s'en tient pas exclusivement aux programmes. Ainsi de nombreuses discussions ont fait apparaître des conceptions divergentes quant aux recommandations proposées.

Qu'apporte-t-il aux participants ? De nombreux contacts et le sentiment, même si les discussions paraissent quelquefois un peu stériles, que de nombreux chimistes éminents de par le monde sont profondément intéressés à l'enseignement de la chimie. Évidemment, ce sont les grands problèmes un peu philosophiques qui peuvent être abordés au niveau mondial, mais ils éclairent forcément ceux qui se posent dans l'application immédiate des conceptions pédagogiques de tout enseignant.

**R. Guillaumont**

### Analyses des livres reçus

*Air pollution control, Vol. 1,*  
par Werner Strauss,  
publié par John Wiley and Sons, 1971, 451 p., £ 11,10.

Les progrès techniques de l'Homme s'accompagnent malheureusement d'une dégradation de son environnement. Ce problème, qui a pris naissance avec les activités humaines, revêt maintenant une telle importance qu'il menace même la survie de l'espèce. Parmi les diverses nuisances la pollution atmosphérique est sans conteste l'un des sujets les plus préoccupants. L'objectif de l'ouvrage édité par Werner Strauss est de présenter quelques monographies relatives aux problèmes de pollution atmosphérique. Le premier volume comprend sept monographies distinctes de caractère très spécifique mais, ayant trait à des sujets d'importance primordiale.

#### *Dispersion des polluants émis dans l'atmosphère.*

Les divers facteurs pouvant influencer sur la dispersion par diffusion des polluants rejetés dans l'atmosphère par les foyers ou usines (fumées, gaz, odeurs) sont examinés. Les problèmes météorologiques et topographiques sont plus particulièrement étudiés, car c'est d'eux que dépend la dispersion des polluants ou leur retour vers le sol. Le cas des particules solides qui se déposent après leur émission est également étudié.

#### *Formation et élimination des oxydes d'azote.*

Les oxydes d'azote sont parmi les principaux polluants atmosphériques et, par suite de leur importance dans les atmosphères urbaines, une attention toute particulière leur est consacrée. Après avoir traité des équilibres et des données cinétiques, l'auteur décrit toutes les sources d'émission d'oxydes d'azote (automobiles, aéronefs, foyers, usines, etc...). Les effets biologiques et les phénomènes photochimiques sont ensuite étudiés ainsi que les moyens de dosage et d'épuration.

#### *Élimination du soufre provenant des combustions.*

L'anhydride sulfureux est l'agent polluant le plus important produit par les combustions autres que celles intervenant dans les moteurs d'automobiles. Dans une première partie l'auteur examine les procédés d'élimination du soufre contenu dans les combustibles fossiles liquides ou solides (dont le procédé « Clean gaz »). Ensuite il examine les moyens d'épuration (tels que les tours de lavage, l'adsorption, la catalyse) qui peuvent être mis en œuvre pour diminuer la teneur en oxyde de soufre dans les effluents gazeux. Un chapitre consacré aux aspects économiques clôt cette monographie.

*Diminution de la pollution causée par les moteurs à combustion interne.*

Dans cette partie il est traité de tous les dispositifs permettant de réduire les émissions de polluants sur les véhicules automobiles (à essence ou Diesel).

*Précipitation électrostatique.*

Les aspects fondamentaux de la précipitation électrostatique sont étudiés ainsi que les problèmes techniques posés par les électrofiltres. L'exposé comprend également les applications, l'utilisation et la maintenance de ces appareils.

*Récupération des particules par des filtres en fibre.*

Cette monographie expose les données théoriques relatives à la séparation des particules sur les filtres. L'influence des divers paramètres (matériaux, taille des particules, humidité de l'air, est ensuite étudiée.

*Condensation dans les laveurs à gaz.*

L'auteur examine successivement les phénomènes de nucléation de croissance et de coagulation, ainsi que le problème de la récupération des particules.

Les monographies de cet ouvrage sont toutes rédigées de façon complète et critique. Chaque fois que cela est possible des données expérimentales ou techniques illustrent la partie théorique. Une abondante bibliographie complète chaque subdivision de l'ouvrage.

Chaque monographie est destinée à servir de base dans son domaine particulier aux chercheurs et ingénieurs intéressés par les problèmes de pollution atmosphérique.  
*C. Leclère.*

***Thermal Analysis Abstracts ; Vol. 1972***

***Editor-in-Chief : Dr J.P. Redfern,***

***publié par Heyden et Son, Londres,***

***Annual Subscription : £ 40,00.***

Cet ouvrage rassemble les références de 239 articles relatifs à l'évolution thermique de composés minéraux et organiques — articles publiés en 1971 et 1972.

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

Dans chaque cas, un très bref résumé donne les grandes lignes du sujet abordé.

Le soin apporté pour regrouper ses nombreuses références bibliographiques fait de ce livre une source précieuse de renseignements.

*M. Tardy.*

***Topics in Heterocyclic Chemistry,***

***édité par Raymond N. Castle,***

***publié par John Wiley et Sons, Chichester, 1969, 264 p., 140 s.***

Cet ouvrage contient l'ensemble des huit communications exposées au premier Congrès International de chimie hétérocyclique qui a eu lieu du 12 au 15 juin 1967, à l'Université de New-Mexico à Albuquerque.

A chaque fin de paragraphe est reporté l'essentiel de la discussion qui a suivi l'exposé.

1. Synthèses univoques d'hétérocycles N-oxydes par Edward C. Taylor.

2. Conséquences stériques liées à la présence des doublets et analyse conformationnelle des hétérocycles saturés, par A. R. Katritzky.

3. Réactivité et caractère hétéroaromatique des hétérocycles azotés à six membres, par Wolfgang Pfeiderer.

4. Quelques aspects de la chimie des mono et diazonaphtalènes, par William W. Paudler et Thomas J. Kress.

5. Aspects quantitatifs des substitutions nucléophiles dans les pyrimidines et dans quelques séries voisines, par G. B. Barlin et D. J. Brown.

6. Nouveaux systèmes cycliques à sept chaînons contenant un ou deux atomes d'azote, par Georges de Stevens.

7. Recherches dans la synthèse de dérivés indoliques, par M. J. Weiss, C. R. Allen Jr., G. J. Gibb, C. Pidocks, J. F. Poletto, et W. A. Remers.

8. Cycloadditions dipolaires 1-4 : principe général de synthèse hétérocyclique, par Rolf Huisgen.  
*Christian Eskenazi.*

***Practical laboratory planning,***

***par W. R. Ferguson,***

***publié par Applied Science, Barking, 1973, 147 p., £ 4,50.***

L'installation d'un laboratoire de recherches devient de plus en plus complexe et même dans les conceptions les plus élaborées, de nombreuses erreurs sont encore commises. Ce livre est destiné aux architectes et aux scientifiques qui devront participer ensemble à la construction de bâtiments futurs et passe en revue tous les aspects du choix du site, de la spécialisation et de l'organisation rationnelle des laboratoires avec les services annexes administration, cafétéria, réserves de solvants, etc. Une grande attention est donnée à l'extraction des vapeurs et gaz et à leur dispersion dans l'atmosphère soit directement, soit par l'intermédiaire de tours de lavage.

Les plans de laboratoires célèbres comme celui du NBS à Gaithersburg (Md) du CSIRO à Canberra (ACT), de la Compagnie Hoechst (Francfort), de Abbott (Chicago), etc. sont décrits en détail et l'auteur ne manque pas de signaler leurs imperfections, qui auraient pu facilement être évitées lors de la construction.

Ce livre sera très précieux pour les futurs constructeurs de laboratoire de recherches.

*R. Schaal.*

***Introduction to Mineralogy Crystallography and Petrology (2<sup>e</sup> édition),***

***par Carl W. Correns, traduit par W. D. Johns,***

***publié par Springer-Verlag, 1969, 484 p., DM 49,60.***

Ce livre est une réédition de celui publié en 1949 avec, bien sûr, de nombreux compléments. C'est une traduction anglaise par William D. Johns du livre publié en langue allemande chez Springer.

Cet ouvrage, destiné aux minéralogistes et aux géologues, est divisé en deux grandes parties :

La première est consacrée à un rappel des bases théoriques essentielles de cristallographie, chimie et physique du solide, utilisées en géologie.

La cristallographie géométrique est traitée de façon très concise, mais concrète et claire. Si en chimie les différents types de liaison sont mis en évidence, les descriptions de quelques silicates et de leurs structures montrent les rapports étroits entre composition chimique et arrangement moléculaire. Dans la partie physique, un chapitre très important traite de l'optique cristalline et de l'utilisation des Rayons X diffractés sur poudres et monocristaux; il se termine par des considérations géométriques et structurales intervenant dans la croissance des cristaux.

La seconde partie est l'utilisation en géologie de toutes les notions de base décrites précédemment.

Les points les plus importants sont :

Diagrammes de phases, en particulier pour les silicates, systèmes à 2 et 3 composants.

Classification des roches liée à leur composition chimique et rôle important des constituants volatils, l'eau par exemple.

A partir de cela, l'auteur décrit les roches sédimentaires en s'appuyant sur de nombreux exemples, puis les roches métamorphiques, enfin il émet quelques considérations sur la géochimie.

Des tables très importantes sont données en appendice, en particulier les propriétés physiques essentielles pour la reconnaissance des minéraux communs.

Ce livre est un ouvrage de base pour les minéralogistes. Mais l'auteur, par la présentation, les nombreux schémas et les exemples, le destine en priorité à l'enseignement.  
*P. Herpin.*

***Topics in stereochemistry, Vol. 7,***  
***par N. L. Allinger et E. L. Eliel,***  
***publié par John Wiley et Sons, Chichester, 1973, 397 p.,***  
***£ 8,20.***

N'étant ni un traité, ni un ouvrage de mise à jour annuel de la bibliographie en stéréochimie, cette série veut être plutôt un recueil de mises au point sur des sujets précis particulièrement d'actualité.

Ce volume comprend 4 chapitres correspondant à 4 aspects différents de cette discipline; méthode d'étude, stéréochimie géométrique, stéréochimie des édifices instables, stéréochimie dynamique.

Le premier chapitre intitulé « *quelques applications chimiques de l'effet Overhauser* » par R. A. Bell et J. K. Saunders présente les possibilités du point de vue de la détermination structurale de cette technique de double résonance RMN. Au lieu d'utiliser un deuxième champ d'irradiation très puissant comme lors d'un découplage, une irradiation juste suffisante pour saturer le spin de l'un des noyaux peut entraîner des modifications de l'intensité des autres signaux, constituant ainsi l'effet Overhauser. Cet effet est lié uniquement aux propriétés de relaxation du spin et non à des couplages; il dépend donc uniquement de la distance entre les atomes considérés. On obtient ainsi des renseignements sur la distance entre les atomes, ce qui permet le plus souvent d'assigner la conformation ou la configuration d'une molécule.

Le deuxième chapitre « *aspects stéréochimiques de la synthèse des époxydes 1-2* », par Gian Carlo Berti est une discussion sur la stéréochimie des différentes méthodes de synthèse permettant d'accéder aux époxydes 1-2 (oxydation des alcènes, éliminations 1-3, réaction de Darzens, action du diazométhane sur les cétones...).

Le troisième chapitre intitulé « *structure électronique et stéréochimie des ions carboniums simples* » par V. Buss, P. V. R. Schleyer et L. C. Allen aborde le sujet des espèces de courtes durées de vie qui ne peuvent donc être étudiées par les méthodes classiques. Les progrès récents dans le calcul sur ordinateur de la structure des molécules a permis d'appliquer cette méthode à la détermination de la structure et de l'énergie de quelques ions simples. Ce sont ces résultats qui sont discutés ici par les auteurs.

Dans le dernier chapitre, H. Kessler et H. Kalinowski discutent de « *l'isomérisation rapide autour des doubles liaisons* ». Il est bien connu que si les doubles liaisons à caractère  $P_{\pi}P_{\pi}$  ( $C = C$ ,  $C = N$ ,  $N = N$ ) permettent l'existence d'isomères géométriques, il est également possible d'observer, dans certains cas, un équilibre entre ces isomères; si l'énergie de ce processus n'est pas trop élevée ( $< 23$  kcal/mole), les isomères ne sont pas séparables. Seules des techniques spectrales (RMN, ...) permettent alors d'observer ces « rotations cachées », qui correspondent à des équilibres conformationnels. C'est ce dernier cas qui est étudié dans ce chapitre. Notons que de tels phénomènes sont généraux, les petits cycles (5 ou 6 atomes) plus ou moins substitués et les molécules non rigides comportant un atome central métallique ou métalloïdique présentent des équilibres conformationnels qui sont similaires.

Ce volume mérite, par sa présentation et la qualité de ses exposés, de venir compléter la collection des Topics. L'utilisation de caractères type Offset, qui modifie quelque peu la présentation de l'ouvrage, permet une publication

plus rapide (la bibliographie s'arrête en 1971) et autorise un prix de vente raisonnable.

*D. Bernard.*

***Dictionnaire de l'industrie française, édition 1973,***  
***publié par les Éditions U.F.A.P., 1 800 p., 78 F.***

L'édition de 1973 du « dictionnaire de l'industrie française et des activités qui s'y rattachent » conserve la conception originale des éditions précédentes mais, la documentation a été complétée et remise à jour. Publié sous le patronage officiel du Ministère de l'Industrie, cet annuaire présente en mille huit cents pages un panorama complet des branches les plus diverses de l'industrie française.

Les subdivisions de l'ouvrage caractérisent plusieurs techniques de classement qui sont elles-mêmes décrites dans le mode d'emploi.

La première partie fournit les adresses des organisations professionnelles qui sont classées par grandes familles afin de simplifier les recherches.

Les feuilles roses de l'annuaire constituent la table des rubriques classées par chapitre.

Le classement professionnel est effectué dans l'ordre alphabétique des rubriques d'après le mot directeur d'une fabrication donnée. Le numéro minéralogique du département (arrondissement pour les grandes villes) est donné en regard du nom de la firme. Une, deux ou trois étoiles renseignent sur l'importance de la fiche signalétique que la firme a fait paraître dans le classement alphabétique. Le classement alphabétique qui regroupe toutes les firmes est effectué selon la norme AFNOR. Il donne pour chaque raison sociale, adresse et numéro de téléphone. On y trouve également des renseignements relatifs aux principales productions, l'adresse télégraphique, des informations d'ordre administratif ainsi que des numéros renvoyant aux rubriques par spécialités.

Les marques de fabrique sont classées par ordre alphabétique avec adresse et indication des principales productions.

La liste grossistes classés par département fournit adresse et numéro de téléphone, ainsi qu'une lettre indiquant l'activité principale.

Le dictionnaire de l'industrie française est un ouvrage très complet, d'un usage rapide et aisé. Il permet l'accès à un grand nombre de renseignements essentiels. Les utilisateurs qui se recruteront dans tous les secteurs de l'économie trouveront dans cet ouvrage une source complète d'informations parfaitement à jour.

*C. Leclère.*

***Interacting macromolecules,***  
***par John R. Cann,***  
***publié par Academic Press, New York, 1970, 240 p.,***  
***90 figures.***

L'ouvrage est consacré à l'étude de l'interaction des macromolécules biologiques avec les ions ou les petites molécules non chargées à l'aide des techniques de chromatographie, d'électrophorèse et d'ultracentrifugation. Après un rappel des théories de ces phénomènes dans le cas des macromolécules non chargées, l'auteur développe les approches théoriques pour les systèmes en interaction. Une partie importante (60 pages) est consacrée à la résolution analytique des équations approchées de conservation avec les théories de Gilbert et de Gilbert-Jenkins. Dans un autre chapitre, on décrit la résolution numérique des équations exactes de conservation dans les différentes techniques considérées et un programme Fortran est même donné pour le traitement des mesures de sédimentation.

L'ensemble de l'exposé est illustré de nombreux exemplaires et contient 280 références.

Cet ouvrage est rendu particulièrement intéressant par les

développements théoriques des phénomènes de transport en présence d'interactions. Il permettra une exploitation physicochimique des techniques d'ultracentrifugation et d'électrophorèse jusqu'à présent beaucoup plus utilisées, en biologie, sous leur aspect analytique.

G. Champetier.

**Absorption spectra in the ultraviolet and visible region,**  
par Dc L. Lang,  
publié par Akademiai kiado, Budapest, 1972, Vol. XVI :  
400 p., Vol. XVII : 400 p., \$ 19,80.

Viennent de paraître deux nouveaux volumes qui complètent un atlas maintenant imposant.

En plus de la description des spectres de produits récemment synthétisés, ces volumes compilent les résultats obtenus sur de nombreux échantillons pharmaceutiques.

Rappelons qu'en plus des courbes d'absorption, on trouve toutes les conditions spectrales expérimentales, indispensables à l'étude du composé.

G. Djéga-Mariadassou.

**Electron optics (Second English edition),**  
par P. Grivet,  
publié par Pergamon Press, Oxford, 1972, 870 p., £ 12,00.

L'ouvrage est constitué de deux parties principales : optiques et instruments. La première établit les caractéristiques fondamentales et les techniques de bases, puis étudie la distribution du potentiel et du champ dans les lentilles magnétiques et électrostatiques ; les propriétés optiques de ces lentilles, ainsi que leurs différences essentielles, leurs défauts et leur description achèvent ce recensement (372 pages). Si dans ces premières pages, les auteurs ont pu tirer profit des idées et des méthodes de l'optique classique pour les étendre aux lentilles électroniques, il n'en est pas de même lorsque l'on aborde le domaine des applications.

La partie instrumentale du livre classe précisément les différents instruments réalisés et détaille les problèmes capitaux et leurs solutions : tube cathodique, microscope à émission de champ, microscope électronique (structure et caractéristiques spéciales), pouvoir de résolution, contraste, préparation des échantillons, diffraction, sondes,... Des tables et une importante bibliographie complètent cet ouvrage.

Cette seconde édition fournit un ensemble remarquablement cohérent et riche de toutes les connaissances qu'il convient de posséder dans ce domaine particulier de la physique. La théorie est traitée d'un point de vue physique plus que mathématique et l'étudiant ou le chercheur novice en la matière, est pris en charge par les auteurs, sans difficultés essentielles, en particulier pour le calcul des champs magnétiques ou électriques.

Ce livre permet de faire le point sur une bibliographie très abondante. Enfin, il a le grand mérite d'informer le lecteur sur les récents et importants progrès réalisés en microscopie électronique : ne parvient-on pas, déjà, à visualiser les atomes de certains polymères ?

G. Djéga-Mariadassou.

**Computers in analytical chemistry (Progress in Analytical Chemistry, Vol. 4),**  
par Charles H. Orr and John A. Norris,  
publié par Plenum Publishing Corporation, New York,  
1970, 106 p., \$ 14,50.

Ce volume ne publie ni programmes, ni listings : il rapporte les conférences présentées à l'« Eastern Analytical

Symposium », en novembre 1968, dont le thème général concernait l'utilisation des ordinateurs en chimie analytique.

En effet, les laboratoires actuels possèdent de nombreux appareils qui produisent un grand nombre d'informations qu'il devient impératif de traiter systématiquement et de classer.

L'association appareil-ordinateur vient, d'une part, soulager le chercheur et, d'autre part, optimiser les performances des instruments. Les ordinateurs peuvent être couplés à la majeure partie des instruments et leur utilisation peut être orientée aussi bien vers le traitement des données que vers l'automatisation et le contrôle.

Les domaines d'applications étudiés dans ce livre couvrent la spectrométrie de masse, la diffraction des rayons X, la résonance magnétique nucléaire, la chromatographie en phase gazeuse, la spectrométrie infrarouge, etc...

Il s'agit donc là d'un ensemble de textes à la pointe de l'actualité et qui ouvre de très larges horizons sur le développement futur des laboratoires.

G. Djéga-Mariadassou.

**Xanthates and related Compounds,**  
par S. Ramachandra Rao,  
publié par Marcel Dekker, New York, 1971, 504 p., \$ 29,75.

Cet ouvrage comporte une intéressante revue des méthodes de préparation des xanthates de divers métaux et des esters xanthogéniques.

L'auteur traite ensuite de la détection des xanthates par les voies chimiques (iodométrie, dosage acide base, etc...) ainsi que de l'étude structurale (Rayons X, susceptibilité magnétique). Un chapitre est également consacré à la détection des alcools sous forme de xanthates.

Les derniers chapitres de l'ouvrage recouvrent l'application des xanthates notamment sur le plan industriel : citons la séparation des sulfures par « Floating » ; à cet égard, quelques cas particuliers sont développés. L'application des xanthates à l'industrie de la cellulose tient une place importante, et, à ce propos, quelques techniques industrielles ont été bien développées par l'auteur.

François Le Bihan.

**« Molecular Photoelectron Spectroscopy »,**  
par D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle,  
publié par John Wiley, Chichester, 1970, 390 p., 140 s.

La spectroscopie photoélectronique permet de mesurer les énergies de liaison des électrons dans une molécule, à partir des énergies cinétiques de ces électrons lors de leur éjection à la suite d'un impact avec une radiation monochromatique.

Cet ouvrage présente une série de résultats pour lesquels la source utilisée est la raie de résonance de l'hélium (548 Å, correspondant à une énergie de 21, 22 eV). Une telle énergie permet l'étude des électrons externes de la molécule et en particulier, permet une mesure précise des potentiels d'ionisation.

Dans les deux premiers chapitres, les auteurs développent les aspects théoriques et expérimentaux de la P.E.S. Puis, ils étudient des spectres de complexité croissante : atomes et molécules diatomiques, molécules triatomiques, hydrocarbures, benzène et dérivés aromatiques, molécules organiques et minérales complexes. Pour chaque composé étudié, les auteurs présentent un spectre complet, puis une série d'agrandissements ou d'étalements et proposent des attributions et interprétations théoriques très complètes.

Dû à l'un des pionniers de la P.E.S., ce livre regroupe un grand nombre de résultats connus ou inédits et représente un ouvrage de base pour tout chercheur s'intéressant à la spectroscopie photoélectronique.

M. Azzaro.

*M.T. International review of science. Radiochemistry (Inorganic chemistry, series one, Vol. 8), par H. J. Emeléus. Vol. Editor : A. G. Maddok, publié par Butterworths, Londres, 1972, 335 p., £ 10,00.*

Cet ouvrage fait partie d'une série de dix, consacrée à la chimie inorganique. Une deuxième série traite de la chimie physique et une troisième de la chimie organique.

Des mises à jour successives sont prévues en 1974, 1976, etc... pour actualiser cette édition. Ce volume comprend huit chapitres traitant respectivement de la fission nucléaire, des applications chimiques des mesures de période et de corrélations angulaires des transcurides, de la chimie nucléaire de moyenne et de basse énergie, des réactions chimiques de recul nucléaire dans les gaz et les liquides, de la spectroscopie Mossbauer et de ses applications dans l'étude des effets chimiques des réactions nucléaires dans les solides, des positrons et des mesons, et de la chimie nucléaire de haute énergie.

Il s'agit donc d'un ouvrage qui intéressera tous ceux qui font de la radiochimie et de plus la série complète sera de grande utilité dans tous les laboratoires qui effectuent des recherches de chimie inorganique.

*J. P. Contour.*

*Chemistry through the language barrier, par E. Emmet Reid, publié par The Johns Hopkins, Londres, 1970, 138 p.*

Dans ses recherches bibliographiques tout chimiste rencontre des mémoires rédigés en langues étrangères qui lui sont inconnues. Pour échapper à cette situation qui met le chercheur dans l'impossibilité d'évaluer l'importance de l'article trouvé, ce livre aide à surmonter la barrière que constituent les différents alphabets et langues. Mentionnons qu'en 1969, l'anglais, le russe, l'allemand, le français et le japonais ont été les cinq premières langues pour les publications chimiques courantes représentant respectivement 56, 23, 7, 5 et 3 %.

Du fait que chaque science — et la chimie en particulier — a développé un symbolisme internationalement utilisé, les équations et les formules chimiques sont toujours comprises. Partant de celles-ci et des mots techniques facilement reconnus, l'ouvrage présente des textes en différentes langues et explique comment on peut en extraire des informations. Des exemples en russe, en japonais et en diverses langues utilisant l'alphabet latin (le français, l'allemand, le roumain, le hongrois, le polonais, le tchèque, etc...) sont donnés. On y trouve également des tableaux en quinze langues comportant les mots couramment utilisés dans les ouvrages chimiques.

Grâce à ce livre, le chimiste est amené à « deviner » les centres d'intérêt scientifiques susceptibles de l'intéresser, du moins en attendant une traduction. Cet ouvrage lui sera donc d'une grande utilité, toutefois son emploi nécessite un effort et un temps considérable.

*A. Omar.*

*Advances in polymer science. Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung, Vol. 9, édité par Springer-Verlag, Berlin 1972, 414 p., D.M. 134.*

1. *Zustände und Praktionen des Carbanions bei der anionischen Polymerisation des Styrols*, par G. C. Schulz et coll., 45 pages, 83 références.

Cette revue reprend un exposé présenté au Symposium I.U.P.A.C. de Budapest en 1969. Une analyse très détaillée des mécanismes de polymérisation anionique est présentée dans le cas du polystyrène.

L'exposé s'appuie sur une vingtaine de travaux de l'équipe du Professeur Schulz impliquant des mesures physiques très variées.

2. *Polymerisationanregung durch Electrolyse*, par J. W. Breitenbuch, O. F. Olaf, F. Sommer, 179 pages, 258 références.

Cet article envisage les divers aspects des polymérisations électrochimiques. La première partie est consacrée aux méthodes de détermination des mécanismes des réactions électrochimiques. Ensuite, on examine les processus anodiques ou cathodiques conduisant à des polymères ainsi que les aspects cinétiques de telles polymérisations. La deuxième partie est relative aux réactions de dimérisation, en particulier de l'acrylonitrile. De très nombreux systèmes sont étudiés.

3. *Treatment of the Folding and Unfolding of Protein Molecules in Solutions according to a Lattice Model*, par J. Hermans, Jr, D. Lohr, D. Ferro, 56 pages, 99 références.

Les auteurs présentent une nouvelle approche théorique du problème du repliement des protéines en utilisant un modèle de réseau cubique. La chaîne protéique est assimilée à un certain nombre de sites (par exemple 19 pour la myoglobine) occupant les nœuds d'un réseau cubique, les sites étant reliés entre eux. La conformation d'un tel système est analysée en termes de contacts entre plus proches voisins. Les résultats obtenus sont comparés aux mesures d'équilibre dénaturation-renaturation et d'échange d'hydrogène. La cinétique de repliement est également analysée à partir du même modèle. Si l'accord avec les résultats expérimentaux est assez satisfaisant, l'interprétation moléculaire du modèle est cependant encore difficile.

4. *In elastic Laser Light Scattering from Biological and Synthetic Polymers*,

par W. L. Petitcolas, 50 pages, 93 références. Cet article s'adresse aux physico-chimistes qui désirent connaître l'apport que l'on peut attendre de la diffusion inélastique par les systèmes macromoléculaires. Après avoir exposé les phénomènes physiques, un chapitre est consacré à chacune des techniques : spectroscopie Rayleigh des solutions, spectroscopie Brillouin, spectroscopie Raman. Les aspects théoriques et les faits expérimentaux sont présentés dans chaque cas avec des précisions sur les méthodes de mesure, l'intérêt et l'avenir de ces techniques.

5. *Neutron Scattering and Normal Vibrations of Polymers*, par T. Kitagawa, T. Miyazawa, 79 pages, 117 références.

Dans l'introduction, les auteurs soulignent l'intérêt de cette technique par rapport à la spectroscopie I.R. ou Raman, en raison de l'absence de règles de sélection dues à la symétrie moléculaire. Après un bref rappel sur le phénomène de diffusion des neutrons et la technique expérimentale, on décrit l'application à l'analyse des vibrations intramoléculaires de polymères hélicoïdaux. Le cas des polymères cristallins tels que le polyéthylène est ensuite examiné à l'aide de la théorie des groupes.

*L. Monnerie.*

*Plastic foams, Vol. 1, Part. 1, par K. C. Frisch et J. H. Saunders, publié par Marcel Dekker, New York, 1972, 450 p., \$ 36,50.*

Il s'agit de la première partie d'une revue générale consacrée aux matériaux plastiques cellulaires. Ce

volume traite plus spécialement des expansés souples tandis que le second, en préparation, portera sur les rigides et semi-rigides.

Le souci des éditeurs a été de rassembler de façon concise les éléments fondamentaux de la chimie, de la technologie et des applications des matériaux cellulaires commerciaux. Outre un chapitre introductif sur les principes et les techniques de l'expansion, ce volume est constitué d'une série de monographies écrites par d'éminents spécialistes et traitant des divers types d'expansés souples plastiques et élastomères.

Pour chaque type de polymère, l'aspect chimique est envisagé simplement et l'accent est mis sur la technologie. Des compositions type sont indiquées et la description des diverses techniques de mise en œuvre est détaillée. Les relations structure-propriétés, mécaniques en particulier, sont envisagées, et les développements les plus récents, les applications et quelquefois l'aspect économique sont signalés pour chaque type de mousse.

Il est regrettable qu'un chapitre important consacré aux essais mécaniques et physicochimiques sur les matériaux cellulaires, ne comporte que la normalisation américaine. On notera enfin que pour chaque monographie, les auteurs ont donné les références bibliographiques fondamentales, mais un index général à la fin de ce premier volume n'aurait pas été inutile.

Par la diversité de son contenu et la documentation qu'il renferme cet ouvrage est indispensable aussi bien au spécialiste qu'à l'ingénieur qui veut s'informer sur l'aspect chimique, technologique et les applications des matériaux cellulaires.

#### Contenu

Introduction : K. C. Frisch. Mécanismes de l'expansion : J. H. Saunders et R. H. Hansen. Expansés souples de polyuréthane : G. T. Gmitter, H. J. Fabris et E. M. Maxey. Caoutchoucs cellulaires (expansés vulcanisés, expansés carboxylés) : R. L. Zimmerman et H. R. Bailey. Polyoléfinés expansés : D. J. Sundquist. P.V.C. cellulaires : A. C. Wekner. Silicones expansés : H. L. Vincent. Méthodes d'essais des matériaux cellulaires : R. A. Stengard.  
J. P. Vairon.

*Les matériaux composites d'aujourd'hui et de demain, (collection A.N.R.T.), publié par Eyrolles, Paris, 1972, 588 p., 150 F.*

Cette publication est un recueil de l'ensemble des communications présentées à l'occasion du Congrès International sur les Matériaux Composites, qui s'est tenu à Lyon en septembre 1971.

Les performances de plus en plus élevées qui sont demandées aux matériaux de tous types, ont amené les spécialistes à composer des systèmes hétérogènes à partir de matériaux homogènes ou bien pouvant être considérés comme tels. Il en a résulté la création de matériaux nouveaux, présentant des propriétés particulièrement intéressantes.

La complémentarité et la compatibilité sont les deux caractéristiques essentielles des matériaux composants. Malgré les limitations que cela entraîne dans la composition, il reste une très grande variété de matériaux composites présentant des caractéristiques qui leurs sont propres. La préparation, la connaissance et l'utilisation des matériaux composites font appel à de très nombreux domaines des sciences et des techniques ce qui explique la grande variété des thèmes abordés dans

cette publication. L'ouvrage est scindé en deux parties :

1. *Aspects scientifiques et techniques*, les grandes classes de matériaux composites faisant elles-mêmes l'objet de sous-sections : matériaux contenant des fibres textiles; cuirs artificiels; matériaux métalliques plaqués; plastiques armés; fibres à haut module; vieillissement des composites à base de hauts polymères; papiers; ciments.

2. *Applications des matériaux composites*, dans : la construction des appareils industriels et ménagers; les transports; le bâtiment; le mobilier; l'emballage; le design.

On peut regretter que l'abondance des thèmes retenus pour ce congrès, n'ait pas permis d'approfondir certains sujets particulièrement importants. Certains chapitres restent sur le plan de généralités connues de tous, et si la nécessité de colloques et d'ouvrages sur ce sujet est incontestable, il serait préférable, dans l'avenir, d'en limiter les thèmes afin d'en accroître l'intérêt.

M. Fontanille.

*Reports on the progress of applied chemistry, Volume LVI, 1971, par C. A. Price, publié par Academic Press, London, 1972, 805 p., £ 10,00.*

Ce volume fait partie d'une série de comptes rendus annuels des progrès récents dans les applications de la chimie à toutes les branches de l'industrie. Les revues bibliographiques présentées, aussi riches en références que brèves dans les développements, sont extrêmement utiles pour un accès rapide à des travaux récents aussi bien dans sa propre spécialité que dans d'autres sphères.

Dans le volume examiné ici on trouve environ 8 000 références, sur les matériaux (3 600 références), les gaz industriels, l'énergie et l'ingénierie (965 références), l'agriculture, la nourriture et la microbiologie générale (2 650 références), la santé et l'environnement réunissent 880 références environ. Ces références portent sur la période 1969-1971.

Dans la partie Matériaux, après un examen des travaux sur l'amélioration des propriétés mécaniques des briques et la mécanisation de la construction, on trouve une étude sur les progrès de la polymérisation anionique, de la polymérisation en émulsion, puis un large développement sur les polymères modifiés pour en assurer la solubilité dans l'eau, résultat très intéressant pour les peintures. Dans cette partie, on trouve également une bibliographie récente sur les fibres synthétiques et naturelles, le cuir et la tannerie, les finitions textiles, les peintures et vernis. La deuxième partie est consacrée aux gaz industriels, le pétrole et l'ingénierie.

La troisième partie de l'ouvrage traite de l'agriculture, la nourriture (animale et humaine) et la microbiologie générale. Parmi les nombreux sujets évoqués, on retiendra le traitement microbiologique des eaux usées, le problème des taux de métaux (comme le mercure) dans les aliments et l'action des désinfectants, plus particulièrement buccaux.

Le dernier groupe de sujets traite de la santé et de l'environnement, avec une attention particulière pour les substances médicales comme les hyposensitifs, les analgésiques doux, les prostaglandines, et également pour le traitement des eaux et effluents. Pour l'ensemble du volume, on trouve près de 400 références sur le traitement des eaux.

J. P. Dole Robbe.

**Fluorescence analysis, a practical approach,**  
*par C. E. White et R. J. Argauer,*  
*publié par Marcel Dekker, New York, 1970, 389 p.,*  
*\$ 18,75.*

Ce livre est écrit pour fournir, à la fois à l'étudiant et au praticien de l'analyse chimique, les bases théoriques et les développements expérimentaux. Les applications pratiques de l'analyse fluorescence sont soigneusement décrites.

Cette méthode importante a donné lieu à de très nombreux articles dans les différentes revues de chimie analytique mais il y a relativement peu d'ouvrages d'ensemble.

Les principes, la technique et les principales applications sont exposés dans une vingtaine de chapitres. Les premiers concernent la nature physique de la fluorescence et ses lois, la description des appareillages, la correction d'excitation des spectres d'émission. Des chapitres sont consacrés aux chélates fluorescents, aux méthodes de fluorescence quantitative pour les métaux et non-métaux, aux indicateurs. Puis, nous trouvons l'application de la fluorescence à l'analyse qualitative en chimie minérale; l'application de la spectrofluorométrie dans les différentes techniques chromatiques et les applications en agriculture.

Les chapitres suivants étudient particulièrement certaines familles intéressantes de ce point de vue : aflatoxines, acides aminés, hydrocarbures aromatiques polynucléaires, vitamines, stéroïdes, etc...

Cet ouvrage, avec une bibliographie abondante, est très complet et permet par une lecture relativement rapide de s'informer sur cette importante technique d'analyse.

*M. Durand.*

**Organic chemicals in the soil environment,**  
*par Cleve A. I. Goring et J. W. Hamaker,*  
*publié par Marcel Dekker, New York, Volumes 1 et 2.*  
*Volume 1 : 1972, 440 p., 24,50 \$.*  
*Volume 2 : 1972, 524 p., 24,50 \$.*

Les applications de la chimie à l'agriculture ont fait l'objet d'études et de travaux très nombreux depuis les quelques deux cents ans écoulés depuis que la chimie est devenue une science. Le développement extraordinaire de la chimie et de son industrie et les modifications fondamentales de l'agriculture ont fait apparaître depuis vingt ans un fait nouveau; la transformation de la nature qui a entraîné la création de sciences nouvelles : les sciences de l'environnement.

Ce livre se propose de faire le point sur le comportement des innombrables substances organiques qui ont un rôle dans l'agriculture. Il s'agit d'un véritable traité de chimie organique appliquée à cette dernière, traitant au plus haut niveau et dans un esprit d'interdisciplinarité toutes les questions relatives à l'évolution des produits organiques dans le sol.

L'ouvrage comporte quatre sections. La première est relative à la nature du sol et à ses possibilités de variation. L'analyse des aspects fondamentaux des grands processus naturels (absorption, décomposition, diffusion, etc...) qui gouvernent le sort des substances organiques introduites dans le sol est faite ensuite de façon détaillée.

La troisième section décrit les multiples actions des différentes familles de produits organiques synthétiques qui sont utilisés en agriculture (herbicides, insecticides, fongicides, etc...).

La dernière partie est plus particulièrement consacrée à l'effet de ces substances sur l'environnement et fait le point sur les résultats obtenus et à prévoir.

Cet ouvrage paraît d'un intérêt fondamental pour

toutes les personnes, ingénieurs agronomes, chimistes, agriculteurs, etc... qui s'intéressent à l'aspect moderne et scientifique de l'agriculture.

*M. Durand.*

**The total synthesis of natural products, vol. 1,**  
*par John ApSimon,*  
*publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1973, 603 p.,*  
*£ 12,50.*

A travers l'histoire de la chimie organique, l'étude des produits naturels a souvent été la source de grands progrès. Le chimiste, se trouvant confronté avec la synthèse totale de molécules complexes, a été conduit à trouver de nouvelles méthodes de synthèse ainsi qu'à proposer de nouvelles théories pour expliquer certaines observations incompréhensibles (réaction sous contrôle de la symétrie des orbitales, par exemple).

Cette série de 3 volumes a pour but de rassembler les synthèses totales de différents produits naturels. Chaque synthèse est accompagnée d'un bref historique sur la découverte du produit ainsi que de commentaires sur les conséquences stériques des méthodes utilisées.

Le premier volume contient 6 chapitres relatifs à la synthèse totale : des hydrates de carbone par J. K. N. Jones et W. A. Szarek; des prostaglandines par U. Axen, J. E. Pike et W. P. Schneider; des porphyrines par A. H. Jackson et K. H. Smith; des acides nucléiques par S. A. Narang et R. H. Wightman; des antibiotiques par F. Johnson; des composés contenant un cycle oxygéné par F. M. Dean.

Les auteurs des différents chapitres sont des spécialistes de chacun des sujets abordés. La bibliographie très complète couvre les sujets jusqu'à 1971.

La lecture de ce livre remarquable est à conseiller à tous les chimistes organiciens et biochimistes.

*D. Bernard.*

**Précis de matière médicale,**  
*par R. Paris et H. Moyse,*  
*publié par Masson et Cie, Paris, 1971, 488 p., 88 F.*

Le tome III du Précis de matière médicale, consacré aux dicotylédones gamopétales, termine l'étude de la pharmacognosie spéciale. Tout en conservant, dans ses grandes lignes, la traditionnelle classification botanique, les auteurs ont introduit, à l'intérieur de chaque famille, la classification biochimique qui correspond d'ailleurs, dans la plupart des cas, aux emplois thérapeutiques.

Pour les drogues d'intérêt majeur (strophantus, rauwolfia, belladone, datura, digitale, menthe poivrée, quinquina, ipeca, etc...) l'étude présente, outre quelques notions d'historique, successivement les caractères botaniques, la composition chimique, avec l'introduction des développements les plus récents, l'action physiologique, l'essai et les emplois. Ce précis étudie également de manière approfondie les plantes servant à l'extraction de principes actifs (holarrhena, petite pervenche, duboisia, digitale laineuse, etc...). Des notions détaillées de chimie extractive sont alors données.

En dehors des plantes à usage strictement médicinal, des monographies complètes sont consacrées aux plantes toxiques, aux végétaux alimentaires et à usage diététique, dont l'importance économique ne cesse de croître et enfin aux plantes à usage industriel. (Citons par exemple le tabac, le chrysanthème insecticide, les plantes à parfum).

Des indications très succinctes sont données sur les plantes d'intérêt secondaire, quant à leur usage en France (alstonia, voacanga).

Cet ouvrage au texte clair et concis permet au chimiste d'entrevoir rapidement les nombreuses contributions thérapeutiques dues au règne végétal. Bien qu'essentiellement destiné à servir de complément au cours de matière médicale professé aux étudiants en pharmacie, auxquels il rendra les plus grands services, ce précis doit néanmoins faire partie de la bibliothèque de tout pharmacien et de toutes personnes s'intéressant aux matières premières végétales, à la phytothérapie et à son évolution.

*J. P. Finet.*

**Search for new drugs,**  
**par Alan A. Rubin,**  
**publié par Marcel Dekker, New York, 1972, 452 p.,**  
**\$ 19,50.**

Ce livre, le sixième de la collection « Medicinal research series », rassemble neuf contributions écrites par des spécialistes, médecins ou pharmacologues. Le contenu de chaque chapitre est exposé selon un plan logique, les auteurs examinant successivement la préparation, le mode d'action et l'emploi de divers types de produits pharmaceutiques. Les deux premiers chapitres, consacrés aux anti-inflammatoires et au traitement des ulcères, constituent les mises au point les plus importantes. Il suffit de regarder le nombre de références réunies pour chacune, respectivement 248 et 522, pour se rendre compte de l'ampleur des sujets. Le troisième chapitre tente une rationalisation, parmi les multiples stratégies et tactiques d'études des produits psychoactifs. Le quatrième chapitre fait le point sur les substances actives au niveau d'un récepteur  $\beta$  et analyse les conséquences de leur découverte. Les chapitres suivants, consacrés à l'athérosclérose, l'interferon, l'origine et le traitement des thromboses, font état de découvertes très récentes, venues enrichir un arsenal thérapeutique en pleine expansion. L'ouvrage s'achève par deux chapitres très originaux qui, nous écartant des domaines familiers, proposent un aperçu des possibilités d'utilisation de nouvelles drogues destinées à prolonger la vie et développer l'activité cérébrale.

Ces mises au point présentées avec précision et logique, ont le mérite de mettre en lumière, par delà les succès, les faiblesses de nos critères d'appréciation des nouvelles drogues ; elles justifient des travaux qui, à mesure que le temps s'écoule, deviennent de plus en plus ardues. Enfin, ce livre nous montre, s'il en est besoin, que la découverte de nouveaux produits procède d'un processus complexe fait en proportions inégales de logique, d'imagination, d'intuition, de chance et de transpiration.

*Savignac.*

**Topics in phosphorous chemistry, Vol. 7,**  
**par Edward J. Griffith,**  
**publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1972, 44 p.,**  
**£ 14,90.**

La collection « Topics in phosphorous chemistry », consacrée aux aspects fondamentaux et appliqués de la chimie organique et inorganique du phosphore nous propose ici son septième volume. Trois années se sont écoulées depuis la parution du précédent, serait-ce là un signe d'essoufflement ? L'ouvrage a été divisé en six chapitres :

Les deux premiers intéresseront plus particulièrement le chimiste organicien. Il s'agit, pour le premier, de l'addition des composés du phosphore trivalent aux oléfines et acétyléniques activés, par M. A. Shawet et R. S. Ward, pour le second, des polyphosphonates contenant des groupes gem ou vic diphosphonates

$R_2O_3P - C - PO_3R_2$  et  $R_2O_3P - C - C - PO_3R_2$  par J. D. Curry et D. A. Nicholson. Le premier sujet a bénéficié pour son développement, ces dernières années, des progrès conjoints de la physique et de la chimie ; l'une aidant à élucider les structures réalisées, l'autre, grâce à la réaction de Wittig, stimulant l'intérêt apporté aux réactions d'oléfination. Le second sujet, essentiellement consacré à la synthèse ne se veut pas uniquement mise au point ; les auteurs y discutent de synthèses originales inédites, accompagnées d'une partie expérimentale.

Le troisième chapitre est une mise au point de R. K. Osterheld, consacrée à l'hydrolyse des phosphates ; elle inclue toutes les espèces contenant le groupe  $PO_4$  tétrahédrique donnant une rupture de la liaison  $P - O$ . Divisée en deux parties, cette revue très intéressante examine l'hydrolyse du pont  $P - O - P$ , puis l'hydrolyse de la liaison  $P - O$  dans les triesters, esters cycliques, etc... Elle rassemble les travaux dispersés de Westheimer, Bunton, Cox, Ramsay, Desjobert, etc... La quatrième revue fait le point sur un sujet en voie d'extension, même de rajeunissement, les cyclophosphates (anciennement métaphosphates) inorganiques qui sont des hétérocycles dans lesquels alternent le phosphore et l'oxygène ; l'auteur, S. Y. Kallinez met l'accent sur leur préparation, structure, propriétés physiques et chimiques ainsi que sur la découverte de nouveaux membres de cette famille ; on pourra noter, malgré l'aspect complémentaire de ces deux dernières revues, l'absence d'accord entre les auteurs pour ce qui est de la terminologie.

La cinquième revue m'a laissé rêveur. M. Bermann nous propose, ici, une compilation de données physiques sur les composés contenant le motif  $-N = PX_3$ , après avoir développé ailleurs la même année (Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry) la chimie de ces composés. Curieuse façon de simplifier un sujet et d'intéresser le lecteur.

L'ouvrage s'achève avec les peroxophosphates par I. J. Creaser et J. O. Edwards. Ces composés très importants sont des oxydants actifs, d'un intérêt très général et de préparation souvent aisée. Les auteurs envisagent successivement la préparation de peroxophosphates, leur structure et propriétés chimiques, mécanismes de réaction compris.

Voilà un ouvrage fort copieux, qui, personnellement, m'a beaucoup intéressé. Son succès ne fait pas doute. J'ose espérer que les prochains « Topics » ne se feront pas aussi longtemps désirer.

*Savignac.*

**Structure et nomenclature des hétérocycles,**  
**par J. Dupayrat,**  
**publié par les éditions Technip, Paris, 1970, 213 p., 58 F.**

La structure des hétérocycles, en particulier des alcaloïdes, est souvent complexe. Il est alors difficile de leur donner les noms prévus par la nomenclature officielle et on a recours à des noms triviaux tirés de leur origine végétale qui ne reflètent que fort peu leur véritable structure. Par ailleurs, de nombreux composés de formules voisines ont fréquemment des noms très différents.

L'ouvrage de M. Dupayrat a pour double but de grouper sous une même structure les hétérocycles possédant un squelette commun et de relier les diverses structures entre elles.

Alors que les traités étudient chaque série séparément, le présent ouvrage tend à créer des liens logiques entre des structures apparemment différentes.

Il comporte :

a) un tableau permettant de classer les hétérocycles sous chaque hétérocycle élémentaire ;

b) un deuxième tableau d'environ 130 formules permettant de situer chaque corps d'après son squelette de base;

c) une partie plus développée, donnant les formules et les relations existant entre les composés hétérocycliques les plus importants et qui suit le classement du tableau précédent.

L'ouvrage comporte en outre une brève bibliographie et un répertoire des noms courants utilisés pour ces composés.

Il peut être considéré comme un dictionnaire et permet d'avoir une bonne vue d'ensemble des grandes familles de composés hétérocycliques et des produits naturels qui en sont issus.

*M. Larchevêque.*

***Pesticide formulations,***

*par Wade Van Valkenburg,*

*publié par Marcel Dekker, New York, 1973, 481 p., \$ 29,50.*

Le but de ce livre est de permettre une meilleure compréhension des principes qui régissent la formulation des pesticides. L'influence d'additifs inertes sur les propriétés physiques, chimiques et biologiques, de composés biologiquement actifs est mise en évidence afin de permettre une meilleure optimisation de la composition des produits pour ne pas introduire des effets secondaires.

Le premier chapitre, traitant de la corrélation structure-activité, est d'un intérêt général pour tous les chimistes et les biochimistes. Les chapitres suivants sont destinés aux spécialistes des pesticides. Il est abordé successivement, le problème des émulsions et de leur stabilité, la formulation sous forme liquide ou solide, l'interaction pesticide-végétation, la rétention par différents supports minéraux ou végétaux, la répartition du produit actif dans le sol, sa stabilité et sa destruction au cours du temps.

Cet ouvrage s'adresse tout particulièrement aux chercheurs et aux techniciens travaillant sur les pesticides, mais également aux agronomes et à tous ceux qui étudient les problèmes de l'environnement.

*D. Bernard.*

***Detergency : Theory and test methods, Part I,***

*par W. G. Cutler et R. C. Davis,*

*publié par Marcel Dekker, New York, 1972, 451 p., \$ 28,50.*

Ce volume, le 5<sup>e</sup> de la série « surfactant Sciences », traite du problème de la détergence. Derrière ce terme connu de tous se cache un problème complexe qui n'est pas totalement cerné surtout du point de vue théorique. Une compilation des méthodes d'essais actuellement utilisés et leur liaison avec des bases théoriques font l'objet de l'ouvrage.

De manière à être le plus complet possible, des chapitres sur les travaux récents ont été incorporés : enzymes, action physique sur les fibres, tests toxicologiques et dermatologiques, influence des détergents sur l'environnement, etc...

Les auteurs qui sont à la fois des ingénieurs et des chercheurs spécialistes s'adressent à des spécialistes. Ce livre est donc destiné plus particulièrement aux ingénieurs et aux chercheurs travaillant dans le domaine des polymères, des lubrifiants, du pétrole, du savon et de l'industrie alimentaire, mais, sa lecture est également à conseiller aux physicochimistes s'occupant des colloïdes.

*D. Bernard.*

***Cours de chimie physique et analytique.***

***I. Structure de la matière,***

*par M. Le Guyader, G. Martin et A. Tallec,*

*publié par Dunod, Paris, 1971, 184 p., 25 F.*

Ce livre est destiné aux étudiants des I.U.T. ; il est le premier tome d'une série de trois intitulée « Chimie physique et analytique » qui vient en complément de séries consacrées aux mathématiques, à la physique, la chimie organique et la technologie. Les auteurs, qui tous effectuent leur enseignement dans un I.U.T., s'expliquent dans la préface sur leurs intentions qui sont de mettre à la disposition des étudiants un ensemble cohérent d'ouvrages de base traitant des matières principales figurant à leur programme.

L'objet de ce livre est un cours complet sur la structure de la matière ; d'un plan classique en trois parties, il envisage successivement l'analyse immédiate, la détermination des masses moléculaires, la structure de l'atome et les édifices moléculaires. Sous un faible volume, tous les problèmes importants et modernes sont abordés : techniques de fractionnement physique des mélanges homogènes, détermination des masses moléculaires (Avogadro, Ampère, Meyer, Raoult, Van't Hoff) ; la constitution de l'atome, les modèles atomiques (Rutherford, Bohr) ; la répartition des électrons autour du noyau ; la classification périodique des éléments, les orbitales atomiques, la structure du noyau, ses transformations ; les liaisons, les édifices métalliques. Cet ouvrage bien rédigé, résolument moderne, renferme en 165 pages, l'essentiel de la structure de la matière ; c'est dire que l'exposé a été réduit et simplifié. Je pense qu'il faut estimer à sa juste valeur, cet effort de réduction qui est à porter au crédit des auteurs et que, dans sa conception, cet ouvrage est adapté à l'enseignement des I.U.T. Au point de vue de la présentation, je regrette l'absence de recherche calligraphique, des photos ternes, des têtes de chapitres en dégradés de noir. A une époque où l'esthétique pénètre partout, il est dommage qu'un ouvrage d'enseignement n'utilise pas plus généreusement l'espace et la couleur.

*M. Leroux.*

***Organophosphorus. Volume 3,***

*par S. Trippett et coll.,*

*publié par The chemical Society, Londres, 1972, 303 p., £ 7,00.*

Pour la troisième année consécutive, la « Chemical Society » de Londres publie le « Specialist periodical report », consacré à la chimie organique du phosphore.

Ce volume qui perpétue une heureuse initiative, couvre la littérature parue entre juillet 1970 et juin 1971. Le découpage est demeuré exactement le même que dans les précédents volumes. Il n'est pas toujours aisé, parmi toutes les publications consacrées à la chimie organique du phosphore, d'en restituer une image avec autant de fidélité que d'exactitude. C'est le travail auquel se livrent le Dr S. Trippett et ses collaborateurs R. S. Davidson, N. K. Hamer, D. W. Hutchinson, R. Keat, J. A. Miller, D. J. H. Smith, J. C. Tebby et B. J. Walker. Au cœur de la discussion, apparaissent les problèmes synthétiques et les conséquences mécanistiques d'un développement abondant.

J'ai trouvé ce panorama d'une des chimies les plus vivaces, très intéressant et d'une lecture extrêmement utile.

Je pense qu'il est possible d'émettre une suggestion : sans nuire à la qualité de l'ouvrage, les auteurs et les éditeurs dont les efforts sont remarquables, ne pourraient-ils pas trouver une formule d'édition

type Offset, ce qui présenterait le double avantage d'une parution plus rapide et d'un prix plus abordable.

*Savignac.*

***Handbook of geochemistry (Vol. II|3),***  
***par K. H. Wedepohl, assisté de C. W. Correns, D. M. Shaw,***  
***K. K. Turekian et J. Zemann,***  
***publié par Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg,***  
***New York, 845 p., \$ 65,50.***

Ce volume constitue la suite du traité de géochimie édité en reliure à feuillets mobiles. Il contient des compléments sur certains éléments déjà traités partiellement dans les volumes II/1 et II/2 et des parties se rapportant à des éléments tels que fluor, cuivre, gallium, baryum qui n'avaient pas été envisagés dans les volumes antérieurs.

Les éléments chimiques font l'objet de chapitres classés dans l'ordre des numéros atomiques. Chaque chapitre est divisé en 14 sections traitant, dans l'ordre, de la chimie cristalline, des isotopes naturels, de l'abondance des éléments dans le cosmos et dans les météorites, dans les minéraux, dans les roches ignées communes, du comportement de l'élément dans les processus magmatiques ou l'altération, de la chimie de l'élément dans les eaux naturelles, de l'abondance dans les eaux naturelles et l'atmosphère, dans les sédiments et les roches sédimentaires, de la biogéochimie, de l'abondance dans les roches métamorphiques, du comportement des éléments dans les processus métamorphiques, de l'importance économique de l'élément. Cet ensemble est traité par de nombreux géochimistes réputés et de nationalités très variées. La plupart des éléments sont aujourd'hui parus, mais toutes les sections de chaque chapitre ne le sont pas encore; elles feront l'objet d'une publication ultérieure. Néanmoins ce traité rassemble déjà une somme très importante de données absolument nécessaires à tous les géochimistes. C'est un ouvrage indispensable à tous ceux qui s'intéressent aux Sciences de la Terre.

*J. Faucherre.*

***Plant  $\alpha$ -1,4-glucan phosphorylase,***  
***par J. Holló, E. László et A. Horschke,***  
***publié par Akadémiai Kiado, Budapest, 1971, 211 p.,***  
***\$ 7,20.***

L'enzyme dont le livre porte le nom catalyse la réaction (réversible) qui fait passer d'une chaîne glucosidique et d'une molécule de glucose-1-phosphate à un anion phosphate et une chaîne holosidique allongée d'un maillon glucose.

Les auteurs, qui ont eux-mêmes largement travaillé sur le sujet, donnent dans cet ouvrage une analyse d'ensemble des travaux publiés depuis l'origine, c'est-à-dire 1925.

Les chapitres I (Introduction) et II (Occurrence of the enzyme) sont très brefs. Le chapitre III et le chapitre VII sont essentiellement techniques: III traite de la préparation et de la purification de l'enzyme par les méthodes classiques aujourd'hui, et il évalue les résultats obtenus. VII décrit diverses techniques de dosage, les procédés de mesure de l'activité enzymatique, mais aussi la préparation du glucose-1-phosphate ou de ses analogues et celle de divers polyholosides.

Cet ouvrage est évidemment destiné d'abord à des biochimistes, et seuls, sans doute, ceux-ci liront avec attention les chapitres que je viens de citer. Par contre, les chimistes non spécialistes seront probablement séduits par les chapitres IV (Structure and properties of phosphorylase), V (Mechanism of enzyme action) et VI (Molecular mechanism of the action of phosphorylase).

Non seulement ils verront comment travaillent et raisonnent les biochimistes, mais ils verront aborder des problèmes de nature du site actif de l'enzyme, de rôle de la structure de l'enzyme, de thermodynamique et de cinétique des stades successifs de l'acte enzymatique, et enfin une tentative pour interpréter le mécanisme moléculaire de cet acte.

Ce livre de trois professeurs de technologie chimique agricole (ce détail est significatif) est complet (autant que puisse juger celui qui n'a pas refait la bibliographie lui-même) bien ordonné, d'une lecture ardue (c'était inévitable), facilitée par une très bonne présentation matérielle et typographique.

Les références bibliographiques (plus de 500) sont placées, dans l'ordre alphabétique, à la fin des chapitres respectifs. Un index des auteurs (dix pages), un index des sujets (cinq pages) et un index des symboles (trois pages, qui sont loin d'être inutiles).

*F. Mathis.*

***Methods of analysis for fluid cracking catalysts,***  
***publié par W. R. Grace and Co, Baltimore, 1972, 78 p.,***  
***\$ 40,00.***

Les ingénieurs spécialistes en catalyse trouveront dans ce recueil de méthodes d'analyses, des éléments intéressants pour l'examen des catalyseurs usuels.

Le premier chapitre regroupe les méthodes pratiquées couramment dans ce domaine: analyse chimique et analyse des traces métalliques, propriétés physiques et tests d'activité.

Le deuxième chapitre propose des analyses types d'éléments moins fréquents tels que le fluor, le plomb, le magnésium. On y trouve aussi deux déterminations physiques: densité et volume poreux.

Enfin, dans une dernière partie, les méthodes annexes de préparation des échantillons et d'analyse des éléments: Al, Si, Na, S et Ti sont décrites.

Le mérite principal de ce recueil est de rationaliser des méthodes qui diffèrent souvent d'un laboratoire à un autre en regroupant tous les éléments de l'analyse: son principe, le matériel et les réactifs nécessaires, le mode opératoire précis et les calculs.

La « Davison Chemical » qui a mis au point ces fiches d'analyses possède une expérience remarquable dans ce domaine.

Toutefois, on peut craindre que les détails techniques relatifs aux appareils décrits ne soient pas directement utilisables sur d'autres modèles. De même, l'usage d'unités anglo-saxonnes, facilement compréhensible de la part des auteurs dans un domaine aussi concret, n'en alourdit pas moins l'emploi en système métrique.

Mais ces deux réserves ne retirent pas au livre ses qualités: méthodes modernes d'analyses (absorption atomique et diffraction X le plus généralement) et de déterminations physiques décrites avec précision et sans oublier aucun détail.

*P. Fougereux.*

***La phosphatation des métaux: la constitution, la physico-chimie, les applications techniques des solutions phosphatantes,***  
***par Guy Lorin,***  
***publié par les Éditions Eyrolles, Paris, 1973, 230 p.***

Excellent outil de travail destiné aux utilisateurs, cet ouvrage présente également un attrait certain pour les chercheurs qui s'intéressent aux états de surface, aux peintures et revêtements et à la lutte contre la corrosion.

En effet, l'auteur a eu non seulement le mérite de faire une mise au point générale sur la phosphatation des métaux et alliages, mais également celui d'aborder les

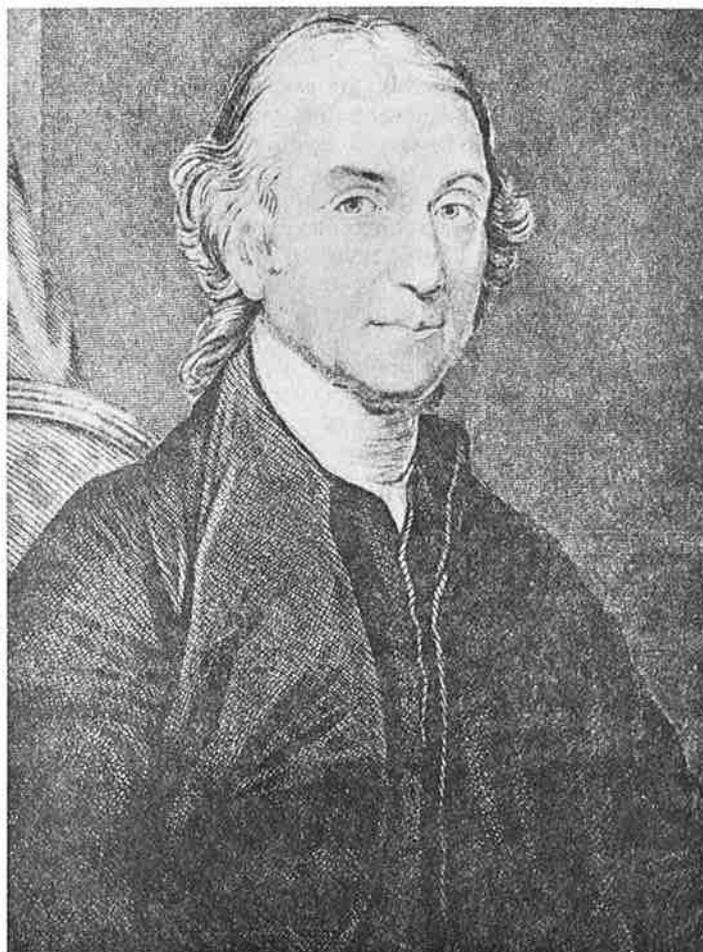
bases fondamentales du processus de la phosphatation. La première partie du livre est consacrée à l'attaque électrochimique du métal qui constitue l'étape initiale de la phosphatation. Peut-être l'auteur n'a-t-il pas insisté suffisamment sur les mécanismes électrochimiques ni sur le rôle fondamental joué par l'état initial de la surface métallique sur la répartition des centres actifs qui sont le siège des réactions électrochimiques et chimiques.

Ensuite, dans la seconde partie, après avoir décrit les divers processus invoqués pour expliquer la phosphatation, l'auteur montre le rôle joué par les éléments qui constituent les bains de phosphatation (phosphates, chlorates, nitrates, nitrites, fluorures, chromates, bichromates, etc...) et les caractéristiques du bain tel que son pH.

La troisième partie de l'ouvrage traite de la structure et des caractéristiques physico-chimiques des revêtements phosphatés ainsi que du contrôle des bains afin d'assurer leur fonctionnement.

La quatrième partie est essentiellement technologique. Elle relate les différentes techniques employées industriellement pour réaliser la phosphatation sur les pièces métalliques. L'auteur insiste plus particulièrement sur le choix des bains et des méthodes d'application à utiliser selon le problème pratique auquel on a affaire. Il donne également un aperçu des principales applications industrielles de la phosphatation. Enfin la dernière partie a pour objet de traiter succinctement de la technique mise au point très récemment, c'est-à-dire la phosphatation passivation. Avec cette méthode, l'association de phosphates primaires et secondaires maintient le pH moins acide que dans les bains classiques. L'attaque du métal est alors moindre. De plus l'addition d'accélérateurs conduit à l'obtention de revêtements tout à fait remarquables. L'ensemble représente ainsi un livre très complet et fort bien structuré qui ne peut qu'intéresser les personnes travaillant dans ce vaste domaine de la phosphatation.  
*J. Pagetti.*

**Priestley \***  
(1733-1804)



Joseph Priestley.

S'il est un conflit qui vint ternir l'histoire des sciences en cette seconde moitié du dix-huitième siècle, ce fut bien celui qui opposa les mérites de Lavoisier à ceux de Priestley, comme s'il s'était agi d'effacer l'un ou l'autre. Le recul aidant, cette douloureuse querelle ne laisse plus aujourd'hui, heureusement, que le souvenir d'une question mal posée, d'un faux problème, d'une

\* L'essentiel de cette chronique a été emprunté à l'ouvrage *Le Pasteur Priestley*, édité par la librairie Plon en 1968.

rivalité absurde, hélas ! entretenue comme tant d'autres par des considérations étrangères à son objet.

Joseph Priestley naît au printemps de 1733 à Fieldhead, près de Leeds, dans le comté d'York. Il vient au monde dans un modeste foyer d'artisans drapiers. Orphelin de mère, il est élevé par une tante qui réserve de longue date à la vie mystique l'essentiel de ses jours. Depuis qu'ils ont décidé d'être presbytériens, les Priestley gardent en dévotion l'indépendance de leur foi calviniste, et, avec un léger parfum de martyr, ils voient dans la prière leur seul recours contre les abus de l'Église officielle. Joseph est un enfant dont on admire tôt les mains habiles, le charme et la vivacité. Comme sa dissidence religieuse lui interdit Oxford et Cambridge, il se contente de Daventry, dans le comté de Northampton, pour son perfectionnement sacerdotal. Après deux humbles ministères, le voici professeur de lettres au collège presbytérien de Warrington, près de Manchester.

Somme toute, rien de bien saillant jusque-là dans une vie qui semble surtout promise à la vocation missionnaire, rien de bien particulier si ce n'est la marque précoce d'une exceptionnelle puissance de travail, d'un sens intuitif assez prodigieux, d'une spiritualité débordante. Son étoile viendra soudain d'une protection de haut rang. Installé à Leeds, Priestley approche en 1765 Franklin qui est à Londres pour l'abrogation du *Stamp Act* \*. Franklin le prend en estime. Et c'est ce parrainage imprévu qui le fait élire, pour ses contributions littéraires, par la très-honorable Royal Society, la grande Compagnie fondée depuis un siècle par Charles II, après la mort de Cromwell, et qui doit déjà à son rayonnement de compter parmi ses membres étrangers d'Alembert, Bernoulli, Jussieu, Linné, Voltaire.

\* \* \*

L'heure est bientôt venue où, à la quarantaine, Priestley connaît une seconde vocation. Comme il doit restreindre son apostolat après une dure période de doutes religieux qui l'ont fait renier jusqu'à la divinité de Jésus, le pasteur se livre à quelques recherches dans un laboratoire de fortune \*\*.

Que peut-il donc y faire si ce n'est de travailler sur les gaz — les airs, disait-on — dont l'étude trouve en Europe un regain d'intérêt. L'Angleterre est en bonne place dans ce vaste domaine. Stephen Hales, titulaire d'une cure dans le Middlesex avant d'être chanoine à Windsor, a longuement étudié les fluides « aériformes » en usant de nouvelles machines pneumatiques. Black, à Edimbourg, a préparé et décrit en 1755 l'air « fixe » (gaz carbonique), en décomposant la craie. Puis Cavendish, en 1766, a isolé un air « inflammable » (l'hydrogène), en attaquant des métaux par les acides forts. En la circonstance, la manipulation des gaz s'est révélée meilleure depuis qu'a été inaugurée une cuve à mercure qui évite le contact avec l'eau, facteur de dissolution et même d'altération.

A cette époque où le mystérieux phlogistique de Stahl subjugue toujours les esprits \*\*\*, Priestley récolte chez des brasseurs voisins le gaz qui bouillonne dans les cuves de fermentation. Il a tôt fait de l'identifier avec

\* De lourdes taxes anglaises étouffaient alors la vie économique de l'Amérique du Nord.

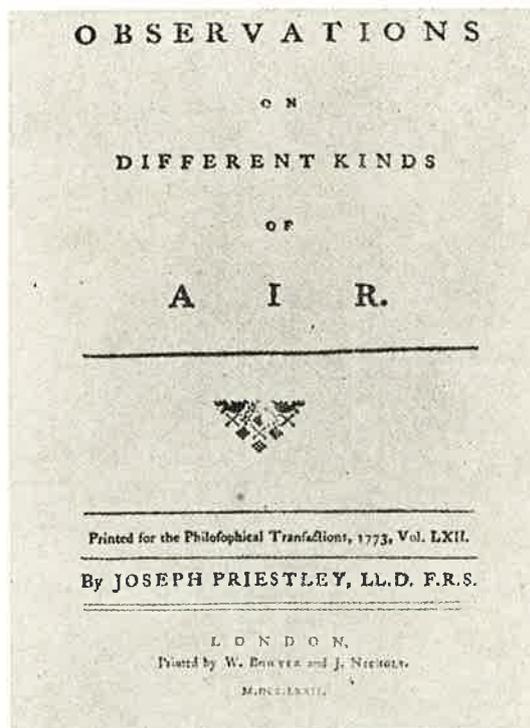
\*\* Priestley a installé ce laboratoire à Leeds, avec l'aide de son beau-père Isaac Wilkinson, propriétaire d'une usine de fer forgé. C'est un fils Wilkinson qui équipera plus tard le Creusot, à la demande de Louis XVI (inauguration en 1787).

\*\*\* Cf. la précédente chronique sur Lavoisier.

l'air « fixe » de Black, un air qui n'entretient pas la vie, ce qui est déjà le cas de l'air commun après la combustion d'une chandelle. C'est ce rapprochement qui suggère au pasteur de disposer dans une telle atmosphère quelques plantes vertes. « Le 17 août 1771, écrit-il, je mis un plant de menthe dans une quantité d'air où une bougie avait cessé de brûler. Je trouvai le 27 du même mois qu'une autre bougie pouvait y brûler parfaitement bien. Je répétai cette expérience, sans la moindre variation dans le résultat, jusqu'à huit ou dix fois pendant le reste de l'été. » Non seulement la bougie brûle dans l'air ainsi modifié, mais la souris peut y vivre et l'oiseau jaseur ne s'y tait plus. Le fait devient moins significatif par les journées assombries d'automne et d'hiver. Qui donc aurait pu mieux définir, avec sa condition formelle de lumière, l'extraordinaire phénomène de l'assimilation chlorophyllienne, sur lequel travailleront, dans le siècle à venir, tant de chimistes et de biologistes du monde entier !

Bien que saisissante, la découverte de Priestley n'éveille pourtant pas l'attention. Les esprits sont ailleurs, pris par les vicissitudes ou les scandales de la vie politique \*. L'expérimentateur n'en poursuit pas moins ses recherches, toujours seul, avec l'entêtement légendaire des gens du Yorkshire. Il étudie cette fois les gaz qui se dégagent de l'eau-forte sous l'effet du cuivre. Recevant directement ces vapeurs sur la cuve de Cavendish, il observe qu'aucune douleur n'apparaît. Mais il suffit d'introduire l'air pour voir naître les volutes rutilantes bien connues. C'est là le premier exemple d'un gaz « qui en dévore un autre », dit-il, exemple grâce auquel on pourra désormais définir la « bonté » d'une atmosphère, autrement dit l'analyser.

A l'issue de ces travaux éblouissants d'adresse et d'intuition, Priestley écrit un ouvrage qui fait vite autorité : *Experiments and observations on the different Kinds of air*. Lors d'une lecture devant la Royal Society,



Couverture de l'ouvrage de Priestley sur « l'air » (1773).

\* Les aventures orgiaques et autres qui ont entraîné « l'affaire Wilkes », avec l'épisode des célèbres lettres anonymes de Junius, sont de cette période (1768-1769), c'est-à-dire sous George III et avec Burke, lord North, lord Chatham, comme principaux leaders politiques.

l'arrière petit-fils de l'illustre navigateur Magellan l'écoute avec un tel intérêt qu'il transmet à Paris, disons à Lavoisier, l'essentiel des faits observés à Leeds. Dès cet instant l'Angleterre donnera d'autant plus d'écho aux recherches du pasteur que celles-ci seront couronnées de l'enviable médaille Copley, la plus grande distinction que décerne la très honorable Royal Society.

\*  
\* \*

Grâce soit ici rendue, fort inopinément, à la Sainte Église d'Angleterre d'avoir foudroyé de ses blâmes l'impénitent schismatique ! Cela permet tout de go à la Marine royale de ne pas tolérer qu'il vînt troubler jusqu'à l'âme des équipages de Sa Majesté. Car Priestley, volontiers impulsif et peut-être à court de moyens, a bonnement convoité en 1772 d'assister Cook dans son deuxième voyage autour du globe. Amour-propre meurtri, rêve perdu d'épopée sur les mers australes, tout sera cependant vite oublié par un homme qui ignore l'ambition.

De retour au laboratoire, il se remet au travail en lisant la dernière page écrite avant le départ projeté : « Je ne connais pas d'étude plus prometteuse, avait-il noté, que celle du nitre, de l'acide nitreux et de l'air nitreux ». Il a remarqué que l'air nitreux s'opposait à la putréfaction animale, et il s'est jeté dans cette observation avec sa fougue toujours cocasse. Ayant ainsi conservé deux pigeons, il en a consommé un sans dommage après six semaines. Lorsqu'il a cuit l'autre, c'était après trois mois, et il ne lui a pas paru déplacé d'inviter Magellan à cette dégustation particulière. Son intention est donc de poursuivre ces travaux avec de nouveaux artifices, sans cette anémie de l'esprit qui va si souvent de pair avec la spécialisation. Quelques semaines lui suffisent alors pour voir qu'en laissant pendant deux mois de l'air nitreux au contact de clous de fer, une transformation s'opère. L'air nitreux se change en un gaz nouveau puisque celui-ci permet à une chandelle de suif de brûler librement, tandis que les animaux s'endorment à son contact.

D'un coup Priestley vient d'identifier le protoxyde d'azote.

\*  
\* \*

La vie devenait pourtant difficile. L'ambiance peu favorable de Leeds et la médiocrité de la vie familiale, avec ses cent pauvres guinées annuelles, rendent vite séduisante l'offre, venant du mécène lord Shelburne, d'une bonne demeure, d'un laboratoire et d'une pension confortable, à seule charge d'instruire le jeune William Shelburne et d'être bibliothécaire du somptueux château de Bowood, sur la route de Londres à Bath et à Bristol. Le 16 mai 1773, Priestley prononce à Leeds son sermon d'adieu, et il part aussitôt, avec sa famille, dans l'espoir d'une existence vouée plus que jamais à la recherche.

Dans les sautilllements de sa pensée, notre ami chemine depuis longtemps vers un seul sujet de méditation. Sera-t-il un jour enfin permis de séparer de l'air le phlogistique, et qu'advient-il d'un air « déphlogistique » ? Jusque-là personne n'a entrevu pareille opération, jugeant peut-être qu'elle n'avait aucune chance de succès. Était-ce vrai ?

Comme on est en plein été, le pasteur expose sous de grandes lentilles solaires de l'oxyde de mercure. Assez brusquement cette calcination provoque un fort dégagement gazeux. Le gaz libéré ne ressemble à aucun autre. Il rend

la flamme plus forte, plus chaude, plus éclatante. Il force la combustion. « Un morceau de bois embrasé y étincelle, dit-il, comme un papier imprégné de nitre. » L'expérience est répétée le 1<sup>er</sup> août 1774. Le résultat est le même. Le gaz dégagé semble toujours être quatre à cinq fois « aussi bon » que l'air commun, et plus pesant. Priestley veut préparer des quantités suffisantes du nouveau fluide et le respirer. Écoutons-le. « Je ne soupçonnais pas alors, dit-il où cela devait me conduire... Ma poitrine me semblait plus dégagée et singulièrement à l'aise pendant quelque temps. Qui peut assurer que dans la suite cet air ne deviendra pas un objet de luxe tout à fait à la mode ? Il n'y a eu jusqu'ici que deux souris et moi qui ayons eu le privilège de le respirer. »

Comme cet air « pur » active les combustions, Priestley va plus loin dans ses prévisions. Il pense que les chimistes feront de grandes choses avec la chaleur prodigieuse que l'air nouveau pourra procurer, que cet air sera salutaire dans certains cas de maladie, qu'il permettra de revivifier des atmosphères rendues malsaines. Bref, d'innombrables projets surgissent peu à peu dans son imagination, jusqu'à celui d'unir l'air inflammable de Cavendish au nouveau gaz pour obtenir de l'eau.

Il ne pouvait y avoir d'après lui qu'une seule explication à un tel miracle : la géniale conception du phlogistique qui, après avoir sommeillé dans un courant de routines, faisait à présent jaillir son éclatante lumière. Et il s'en persuada tellement qu'il voulut appeler air « déphlogistique » le curieux fluide qu'il avait obtenu. Au vrai, c'était le plus extraordinaire des éléments simples qu'il venait de séparer. L'oxygène était découvert. Et si l'on veut bien adjoindre à sa description celle de l'azote (air phlogistique), puis l'anticipation d'une synthèse de l'eau, c'était en définitive un bréviaire d'acquisitions du plus bel éclat qui venait de surgir et qui préparait, après une longue attente, l'œuvre décisive de Lavoisier.

\*  
\* \*

On est bientôt en 1789. N'en soyons pas surpris, Priestley exprime publiquement sa satisfaction. S'étant éloigné de lord Shelburne, il est maintenant à Birmingham, où ses opinions sont aussi vite connues que peu appréciées. Sa demeure est finalement mise à sac un jour d'émeute, le 14 juillet 1791. Sans doute reçoit-il après ce drame des témoignages de sympathie auxquels il est sensible, notamment de Condorcet, au nom de l'Académie des sciences, puis de l'Assemblée législative de Paris qui lui décerne en Septembre 1792, avant de séparer, le titre de citoyen français. Mais il est trop bouleversé pour pouvoir encore tenir tête. Le 7 avril 1794, à la soixantaine, Priestley part de Gravesend, dans le comté de Kent, pour rejoindre New York où il arrivera le 5 juin. Au cours des huit semaines de mer, le 8 mai, Lavoisier est monté sur l'échafaud.

Priestley vivra vingt ans encore, tantôt actif et même vigoureux, tantôt accablé par la malice des hommes. En dépit des bonnes paroles qu'elles lui prodiguent ci et là, les communautés d'Amérique le désenchantent quelque peu. Mais il est aussi vrai que son fond inné de turbulence et son penchant à vouloir tout régénérer ont créé une défiance se traduisant peu à peu par du malaise. Priestley ne brille pas toujours par son tact en terre étrangère. Il prend parti, il sermonne, il vitupère. Toujours aidé par les Wilkinson, il acquiert finalement un domaine en Pennsylvanie, à Northumberland, et il

fait construire là, pour lui et les siens, une agréable maison à laquelle s'adosse gentiment, bien sûr, un petit laboratoire.

Car Priestley est déjà revenu à ses expériences, et il n'a pas changé d'avis sur leur objet. Il s'agit de consolider sans cesse la théorie de Stahl, dont il est à présent l'ultime défenseur dans le monde. L'héroïsme de cette obstination l'entête encore davantage. Il lui donne l'âme d'un porte-étendard. D'être maintenant seul à braver l'opinion sous la bannière du phlogistique, cela est bien fait pour bloquer chez lui toute tiédeur, pour lui interdire toute désertion. Quand il isole soudain, en 1798, un gaz étrange qui n'est autre que l'oxyde de carbone, encore inédit, il croit fermement avoir enfin extrait du

charbon l'ineffable phlogistique... Et il prévient son entourage de l'avenir piteux de la prétendue révolution chimique, de la renaissance toute proche de ses vues personnelles.

Hélas ! l'âge aidant et peut-être aussi sous l'effet d'une intoxication oxycarbonée chronique, sa santé décline. Une anémie sévère se déclare. Que n'a-t-elle connu l'oxygénothérapie ! Cette matinée du lundi 6 février 1804 où il était tombé en syncope, le malade balbutia quelques mots : « That is right, and I have now done. » Puis il s'éteignit en pieuse sérénité.

Chemicus

*Messieurs chimistes de Paris  
au Docteur Priestley, Salut.*

*A la nouvelle des dangers  
que vous aviez courus, et des succès  
auxquels vous avez échappé, trois  
Lecteurs d'abord en Chimie, en Médecine  
et en Pharmacie, se sont réunis  
pour vous adresser l'hommage de  
leur sensibilité : c'étaient vos  
disciples qui se rassemblaient ; et*



Acrasse des chimistes de Paris au Dr Priestley après les émeutes de Birmingham (cf. *Manchester Memoirs*, Vol. LVII) (en haut).  
Maison de Priestley à Northumberland (1797).

### Associations des chimistes d'expression allemande

#### *L'Association des chimistes autrichiens*

*par Françoise Beer-Poitevin*

*C'est au directeur de la revue « Allgemeine und Praktische Chemie » (sous-titre : « Oesterreichisches Zentralblatt für Chemie und Kunststoffe in Wissenschaft, Technik und Wirtschaft »), Gottfried Ludwig Leitner, que nous devons les données sur les origines et le devenir du « Verein Oesterreichischer Chemiker », dont la date et le lieu de naissance se situent le 18 juin 1897, à Vienne, la capitale de l'Autriche.*

*Il faut rappeler les événements de 1938 et l'« Anschluss » de l'Autriche à l'Allemagne nazie, pour comprendre l'absence presque complète de toutes archives et de tous documents qui pourraient servir à retracer l'histoire de l'Association. Ce qui sauve l'historien, c'est une publication éditée à l'occasion de son 10<sup>e</sup> anniversaire par l'Association elle-même. Par cette publication on apprend que deux ingénieurs chimistes, Anton Friedrich et Karl Hazura, avaient pris l'initiative d'organiser des réunions mensuelles de chimistes viennois qui eurent un rapide et croissant succès. C'est lors d'une de ces réunions que la majorité des présents accepta de se joindre à l'Association autrichienne d'ingénieurs et architectes, pour y former un groupe de chimistes. Mais le projet échoua à la suite de l'opposition des membres qui n'avaient pas été présents à la réunion en question. Le besoin d'une association de chimistes incita un certain Dr. J. Werber à organiser une assemblée préparatoire avec le concours de l'ingénieur Karl Hazura (déjà cité ci-dessus) et du Professeur Josef Klauudy, en Mars 1896. Cette assemblée fut des plus orageuses et devint le champ où s'opposèrent les chimistes issus des Universités et ceux des écoles techniques. Un Comité chargé d'organiser un congrès de chimistes n'eut aucun succès. Mais lorsque ce Comité reçut l'adhésion du Professeur Emerich Meissl et celle de l'ingénieur Hazura, qui mit à la disposition de l'organisation une liste de 700 chimistes, tout finit par s'arranger. En février 1897 eut lieu la première assemblée à laquelle participèrent 100 adhérents de toutes les régions de l'Autriche. Le 18 juin 1897, jour de l'assemblée constituante, l'Association prit pour nom : « Verein Oesterreichischer Chemiker in Wien » — la mention de la ville de Vienne fut abandonnée dans les statuts de 1900, afin de permettre une extension vers toutes les régions du pays.*

Les protocoles et les rapports d'activités étaient publiés par le Dr. Hans Heger, dans la revue « Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung, Hygiene und Warenkunde ». Lorsqu'il apparut que les conférences prononcées à l'Association devaient elles-aussi être publiées, on créa sur la proposition du Dr Edouard Stiassny (Mars 1898) un organe propre de l'Association. Le 1<sup>er</sup> mai 1898 parut le premier cahier de « Oesterreichischer Chemiker-Zeitung », qui était adressé à tous les membres aux frais de l'Association.

L'activité de l'Association, dans les débuts, s'étendait à toutes les questions intéressant les chimistes, de l'alimentation aux brevets. En 1901, fut élaborée une réforme des études de chimie dans les écoles supérieures. Il s'agissait d'harmoniser la formation des chimistes dans les universités et les écoles techniques, puisque les universitaires se tournaient en grand nombre vers la pratique. Il était juste de donner aux techniciens la possibilité de briger le doctorat. Les activités de l'Association peuvent paraître insolites, lorsqu'on songe à toutes les questions pour lesquelles elle intervenait en faveur de ses membres, surtout auprès des administrations. C'est à une telle occasion qu'apparut pour la première fois le nom du Professeur Rudolf Wegscheider, un ami de Karl Hazura depuis le temps où tous deux étaient étudiants. Sur son initiative, l'association, en collaboration avec le groupe chimique de la Société d'ingénieurs et d'architectes, invita la Société allemande « Bunsengesellschaft » et organisa un congrès qui s'est tenu du 28 au 31 mai 1908 à Vienne. Pour thème de ce congrès, on avait choisi la photochimie, et ainsi l'Association mit ses membres en relation avec des savants étrangers.

Dix ans après sa fondation, l'Association comptait 605 membres ordinaires et 75 membres extraordinaires, auxquels s'ajoutaient 16 membres fondateurs et 1 membre d'honneur : le Dr Carl Freiherr Auer von Welsbach (depuis 1903). Leur nombre monta jusqu'à la première guerre et atteignit 1 096 (2 membres d'honneur, 14 fondateurs et 1 080 membres ordinaires et extraordinaires). Le démembrement de la monarchie austro-hongroise ainsi que les conditions difficiles des années d'après-guerre firent baisser le nombre des membres, mais en 1931 il était remonté à 696.

Après la première guerre, l'Association eut des années de crise, d'une part par la perte de centaines de membres et d'autre part, par l'inflation qui ruina l'Association et lui fit perdre 140 000 couronnes. Il a fallu de grands efforts pour permettre à l'Association et à sa revue, de survivre. La revue, qui appartenait pour moitié à l'Association et pour moitié aux éditeurs, le Dr Heger et le Dr Stiassny, continua à causer des soucis, surtout qu'avec le progrès scientifique et l'augmentation des prétentions des lecteurs, il était nécessaire d'en accroître l'ampleur. Alors on se décida à la confier à une maison d'édition ayant les moyens nécessaires, et notamment à la firme Julius Springer, à Vienne.

L'époque la plus obscure de l'histoire de l'Association est celle des années 1938 à 1945, qui est celle de l'« Anschluss » et de l'obédience au nazisme. Le 27 juin 1938, l'Association dut renoncer à être autrichienne, le capital de la société avec le Fonds Wegscheider-Hazura furent absorbés par les nouvelles autorités. Le nombre des membres était alors de 591.

Les mérites les plus grands relativement à la fondation et au développement de l'Association reviennent à Karl Hazura. C'est lui qui en fut l'initiateur et qui, pendant trente ans, porta l'Association, comme on dit « à bout de bras », assumant les diverses fonctions, que

ce soit celle de vice-président, ou de secrétaire, ou de trésorier. Ici, il faut encore citer le Professeur Rudolf Wegscheider, qui, à la demande de Hazura, se mit à la disposition de l'Association et qui la présida pendant un quart de siècle, de 1904 à 1929. C'est Wegscheider qui réussit à renouer les contacts interrompus pendant la première guerre mondiale entre les chimistes autrichiens et étrangers. C'est lui qui participa à l'organisation des Rencontres de 1922, à Utrecht, sous la direction des Hollandais, entre chimistes autrichiens et allemands, et leurs collègues d'Amérique et des pays alliés. C'est pour témoigner sa gratitude à Hazura et à Wegscheider, que l'Association créa à l'occasion de son Jubilé de 25 ans d'existence, le Fonds Hazura-Wegscheider, en 1923, avec l'appui financier de l'industrie chimique.

Les présidents du « Verein Oesterreichischer Chemiker » depuis sa fondation furent : de 1897 à 1900 et de 1901 à 1904 le Professeur Emerich Meissl ; en 1900 le Professeur Josef Klauudy ; de 1904 à 1929 le Professeur Wegscheider, à partir de 1929, le Professeur Ernst Späth. Après les années d'Anschluss et de la seconde guerre mondiale, pendant lesquelles l'Association était pratiquement morte, avec le recouvrement de l'indépendance de l'Autriche en 1946, l'Association ressuscita grâce à un petit groupe d'hommes, à la tête desquels était le Professeur Ludwig Ebert qui fut pour l'Association renaissante, ce que Hazura fut pour elle à ses débuts : il en fut le vice-président jusqu'à sa mort en 1956, car il n'a jamais voulu en accepter la présidence. Il en fut en même temps l'âme.

Le premier président après la guerre, fut le Professeur Ernst Späth, qui reprit ainsi ses fonctions interrompues par l'« Anschluss ». Après sa mort en 1946, on élut le Professeur August Chwala. C'est sous sa présidence, que l'Association forma ses structures scientifiques, en créant les divisions des spécialités (spectroscopie et colorimétrie ; chimie alimentaire ; chimie macromoléculaire, radiochimie, etc.) et régionales (Vienne, Basse Autriche et Burgenland, Haute Autriche, Tirol et Vorarlberg, Styrie, Salzburg, Carinthie).

Depuis sa renaissance, l'Association s'est tournée, plus encore que dans les années trente, vers les activités scientifiques : l'enseignement post-universitaire des membres, l'organisation de conférences, de Journées scientifiques et d'excursions.

Parmi les mérites du Professeur Ebert, il faut relever son souci, son obstination à ne confier la présidence qu'à des personnalités de premier plan de l'industrie chimique autrichienne. Ainsi, il réussit à faire élire comme président du « V.Oe.Ch. », le Dr Karl Büche, membre du Conseil d'Administration des « Treibacher Chemischen Werke », qui présida l'Association de 1951 à 1966. A cette époque les bases financières de l'Association furent consolidées, ce qui permit son développement. Parmi les principaux buts de l'Association figurent des activités d'aide aux études, en vue de la promotion des nouvelles générations universitaires, par subventions et prêts d'honneur. Déjà dans les bilans de 1952 le poste « subventions » indiquait des dépenses d'un montant de 78 000 Schillings. Les moyens destinés à ces besoins ont pu encore être augmentés et atteignirent bientôt la somme de 250 000 Schillings par an.

Un Fonds portant le nom de Ludwig Ebert a été créé pour perpétuer son souvenir. Ce « Ludwig-Ebert-Stipendien-Fonds » a été réalisé grâce à des dons, particulièrement de l'industrie, et il comporte actuellement 300 000 Schillings. Il permet de distribuer chaque année trois subventions de 5 000 Schillings, destinées à des

étudiants particulièrement doués.

Deux autres Fonds de subventions de l'Association ont été créés : un à la mémoire de F. X. Mayer, le premier chef du groupe de spectroscopie. Constitué après sa mort avec les sommes acquises par son groupe et transférés à ce Fonds en 1954, le montant de ce Fonds est de 50 000 Schillings. Les subventions sont offertes à des étudiants faisant des recherches de spectroscopie. Il y a aussi le « Dr Rudolf-Lambrecht-Stipendien-Fonds », dû au don du Dr Rudolf Lambrecht, qui offrit une somme de 250 015 Schillings pour des subventions.

Dans les années cinquante et soixante, l'Association représenta l'Autriche dans les associations internationales suivantes : 1) Union internationale pour la chimie pure et appliquée (I.U.P.A.C.) ; — 2) Fédération Européenne d'ingénieurs chimistes ; — 3) Fédération Européenne « Korrosion » ; — 4) Fédération Européenne des sociétés chimiques (à partir de 1970). En Autriche, l'Association a obtenu les adhésions de sociétés scientifiques, dont la Société autrichienne pour la microchimie et la chimie analytique ; la Société autrichienne des techniciens du cuir ; etc. Depuis 1953, l'Association est en relations mutuelles avec la « Société des Chimistes allemands (G.D.Ch.) ». En 1954, l'Association a passé un contrat avec l'Académie autrichienne des Sciences en vue de l'édition des « Monatshefte für Chemie », à frais partagés ; ce dernier arrangement a été obtenu par le Professeur Ebert. La revue « Oesterreichische Chemiker-Zeitung » avait, pendant l'occupation de l'Anschluss, l'autorisation de paraître, mais le mot « autrichien » était remplacé par « viennois ». Le dernier tome ainsi publié était le 47<sup>e</sup> (1944). Après la libération, les Éditions Springer n'ont pu faire paraître le tome 48 qu'avec d'innombrables difficultés. La parution de cette revue fut arrêtée en 1967, et déjà en 1966, c'est la revue éditée par M. Gottfried Ludwig Leitner, intitulée « Allgemeine und Praktische Chemie », qui est devenue l'organe de l'Association. A cette Association se sont joints la « Chemisch-Physikalische Gesellschaft » et la « Oesterreichische Biochemische Gesellschaft », en entente avec les « Éditions B. M. Leitner » de Vienne, le « V.Oe.Ch. » ayant la direction rédactionnelle du groupe.

De 1967 à 1970, c'est le Dr Karl Schröder, président de la Société de Biochimie, de Vienne, qui fut le président de l'Association. On lui devait la création d'un Fonds d'aide pour les thèses. Mais avec l'entrée en vigueur des lois de 1963, en faveur des étudiants présentant leurs thèses, les subventions que l'Association distribuait depuis 1952, n'ont plus la même importance. Aussi l'Association a restreint ces subventions pour favoriser la recherche. En 1972, les sommes dont disposait le Fonds en question dépassèrent 1 000 000 Schillings, et elles sont placées de façon à permettre des subventions annuelles d'un montant de 70 000 Schillings. La distribution régulière des subventions de ce Fonds a commencé avec le Jubilé des 75 ans d'existence de l'Association. Mais déjà dans les années 1969 à 1971, on a pu distribuer en subventions 200 000 Schillings, que la Banque Nationale

d'Autriche met à la disposition du Fonds jubilaire de l'Association des Chimistes autrichiens.

En 1971, la direction de l'Association a été offerte au Professeur Erich Hayek. Une autre activité prit une bonne place parmi les tâches de l'Association : l'organisation de cours de perfectionnement destinés aux chimistes déjà formés et exerçant leur métier. C'est le 18 octobre 1971 que commencèrent ces cours lors d'un séminaire organisé par l'Association, en liaison avec l'Institut de promotion économique de Vienne, qui réunirent 43 participants. Dans ce domaine, l'Association se trouvera certainement dans une situation analogue à celle qui a été créée dans le domaine des subventions, c'est-à-dire que ses initiatives seront reprises par l'État pour répondre aux mêmes besoins.

L'Association attache une grande importance aux rapports avec les collègues étrangers. Dans ce but, elle organise des séries de Journées, soit avec des sociétés de pays voisins, soit avec des organismes internationaux. Ainsi, des Rencontres ont été organisées : en 1953 à Innsbruck, avec la « G.D.Ch. » (Société des Chimistes allemands) et avec la « Société suisse de Chimie » ; en 1954, à Gmunden, le cinquième Colloque international pour la spectroscopie ; en 1955, à Vienne, la Réunion internationale pour la microchimie ; en 1956, à Salzburg, une Rencontre avec la « Société des Chimistes allemands (G.D.Ch.) » ; en 1959, à Vienne, la Conférence avec la Réunion annuelle du « Comité international de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimique » ; en 1960, à Linz, la Conférence internationale de Chimie industrielle, avec d'autres sociétés autrichiennes ; en 1961, à Vienne, avec la « G.D.Ch. » ; etc...

Parmi les personnalités qui ont été membres d'honneur de l'Association, nous avons relevé les noms d'Ernest Fourneau, Jean Perrin, Carl Bosch, Jaroslaw Heyrowsky, Paul Karrer, Richard Kuhn, Fritz Mietzsch, Wolfgang Pauli, Fritz Paneth, ainsi que de Giulio Natta, Sir Robert Robinson, Léopold Ruzicka, Artturi I. Virtanen, etc. Les Prix décernés par l'Association sont constitués par la Médaille « Carl-Auer-von-Welsbach », fondée en 1948, et par la Médaille « Joseph-Loschmidt », créée en 1966.

En 1971, l'Association comptait 1 782 membres, dont 300 demeurant hors Autriche. Dans le nombre total, il y a 1 127 membres ordinaires, 583 au titre d'étudiants, 72 membres bienfaiteurs (firmes). S'y ajoutent plus de 900 membres des sociétés associées, ce qui donne un chiffre d'environ 2 700 membres directs et indirects. C'est déjà un chiffre appréciable, mais il pourrait être plus élevé si tous les chimistes autrichiens et toutes les firmes de l'industrie chimique d'Autriche acceptaient d'en faire partie. Le Professeur A. Maschka, Directeur de l'Institut pour la Chimie générale et de l'École polytechnique de Vienne, historien passionné de la Chimie autrichienne, exprima un vœu où il reprit celui de l'Ancien président A. Chwala, prononcé lors du Cinquantenaire de l'Association : que tous ceux qui, en Autriche, sont intéressés par la chimie, se groupent dans le « V.Oe.Ch. » et contribuent ainsi à lui donner les moyens d'être le porte-parole de la volonté de l'Autriche et d'aider à l'essor de la science et de l'industrie chimique.

Sur l'article de R. J. Gillespie concernant la prévision de la géométrie moléculaire

Paris, le 8 octobre 1973

Monsieur le Rédacteur en Chef,

*Dans le numéro 4 de L'Actualité Chimique, M. Gillespie présente un certain nombre de règles permettant, selon lui, de prédire la forme des molécules et déclare que sa théorie, dite « V.S.E.P.R. », est supérieure à celles actuellement en usage. Nous ne discuterons pas ici des exemples auxquels il est fait appel pour étayer cette affirmation, ni des contre-exemples qui ont été signalés par ailleurs ; nous renvoyons pour cela aux deux articles suivants : L. S. Bartell, J. Chem. Educ., 1968, 45, 754 ; R. S. Drago, J. Chem. Educ., 1973, 50, 244. Mais nous voudrions faire remarquer que la description des molécules ainsi obtenue n'est pas conceptuellement différente de celles que fournissent des méthodes plus classiques, telle la théorie de l'hybridation de Pauling, à condition d'en appliquer les principes jusqu'au bout.*

*La prédiction des structures moléculaires à l'aide de la théorie de l'hybridation se fait en deux étapes : la première consiste à « préparer » l'atome central de façon à ce que ses orbitales puissent former des liaisons aussi localisées que possible avec celles de ses voisins ; la seconde est l'emploi d'un critère énergétique disant que la conformation la plus stable est réalisée quand l'énergie du système de liaisons ainsi formées est minimale. Pour assurer cette minimisation, on fait appel soit à des raisonnements qualitatifs, soit à des calculs quantiques, approchés ou rigoureux. Le principe du recouvrement maximum, souvent utilisé comme argument qualitatif, est plus souple que ne le voudrait l'image d'hybrides pointant exactement l'une vers l'autre, d'où la possibilité de traiter des molécules à cycle tendu ou à paires libres : G. Del Re, Theoret. Chim. Acta, 1963, 1, 188 ; 1966, 6, 36. Quant à l'évaluation de l'énergie, la tendance actuelle est d'employer des méthodes de calcul non empiriques « ab initio », mais l'approximation du couplage parfait, « perfect pairing » utilisée anciennement associait déjà l'existence d'une conformation privilégiée à l'interaction des électrons appartenant à des paires différentes.*

*Le mode d'emploi de la théorie V.S.E.P.R. comprend aussi deux étapes. Dans la première, on dispose autour de l'atome central un certain nombre de points sur une*

sphère selon un principe de répulsion maximum, lesquels simulent des orbitales porteurs de paires d'électrons (cf. Gillespie, *Actualité Chimique*, page 28). Or, une telle opération peut être identifiée à l'application d'une transformation unitaire sur la fonction d'onde, de manière à faire apparaître des orbitales de liaison localisées : W. England, L. S. Salmon et K. Ruedenberg, *Fortsch. Chem. Forsch.*, 1971, 23, 31. Dans la seconde étape, on invoque un principe énergétique selon lequel l'énergie d'interaction de deux doublets d'électrons dépend de leur nature (paires libres ou doublets de liaison), et ce point joue un rôle essentiel dans la théorie V.S.E.P.R. car c'est lui qui en assure les succès dans le domaine des variations angulaires de géométrie.

On peut sans doute accepter le principe d'une classification des interactions entre doublets d'électrons, mais celui-ci s'appliquerait tout aussi bien à un système de liaisons localisées construit à partir d'orbitales hybrides. Par ailleurs, il est maintenant bien établi que la description d'une molécule par un modèle de liaisons localisées peut être remplacée par une description délocalisée équivalente, et ceci est également vrai d'un modèle où les paires d'électrons sont figurées par des boules rigides : H. B. Thomson,

*Inorg. Chem.*, 1968, 7, 605. La preuve est ainsi faite, selon nous, de l'isomorphisme des différentes théories, en tant que description qualitative de la structure électronique et géométrique des molécules.

Enfin, nous nous permettons de dire que, contrairement à ce que pense M. Gillespie, la structure de la molécule d'eau n'est pas « un problème que les chimistes théoriciens avec l'aide des plus gros ordinateurs n'ont pas encore résolu ». Voici les résultats d'un calcul non empirique récent dû à P. Pulay, *Mol. Phys.*, 1971, 21, 329 :

$$r_{\text{O-H}} = 0,963 \text{ \AA} \text{ (exp. } 0,9572\text{)}; \widehat{\text{HOH}} = 103,7^\circ \text{ (exp. } 104,52^\circ\text{)}.$$

Il existe bien d'autres données sur l'eau que les calculs de chimie quantique ont pu prédire ou reproduire avec une bonne précision ; on consultera pour cela D. Neumann et J. W. Moskowitz, *J. Chem. Phys.*, 1968, 49, 2056, ainsi que K. Thomsen et P. Swanstrom, *J. Mol. Phys.*, 1973, 26, 751.

G. Berthier  
Directeur de recherches et  
C.N.R.S.

J. Serre  
Professeur  
à l'E.N.S.J.F.

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

Vendredi 9 novembre 1973,  
à 11 heures, à l'amphithéâtre de l'I.C.S.N.,

M. Le Goffic (E.N.S., Paris) :  
*Isolement et étude d'une enzyme inactivant les antibiotiques aminosidiques.*

Mardi 13 novembre 1973,  
à 11 heures, à l'amphithéâtre de l'I.C.S.N.,

M. J. L. Imbach (Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34000 Montpellier) :  
*De la synthèse au screening de quelques ribofuranonucléosides.*

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

Ces conférences ont lieu le lundi matin, dans l'auditorium du Groupe de Thiais, 2, rue Henri-Dunant, 94 Thiais.

Lundi 5 novembre, à 10 heures,  
M. R. Corriu :

*Quelques applications de la chimie de transition aux organo-silanes et organogermanes.*

Lundi 26 novembre, à 10 heures,  
M. P. Caubère :

*Éliminations provoquées par les bases complexes et leurs applications.*

Lundi 3 décembre, à 10 heures,  
M. R. F. Hudson :

*Réarrangements 1,3 par l'intermédiaire de paires de radicaux.*

Lundi 10 décembre, à 10 heures,  
M. J. B. Robert :

*Exemples de dépendance géométrique des constantes de couplage R.M.N. dans des dérivés organophosphorés tricoordinés.*

### 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<sup>e</sup>.

Mardi 20 novembre 1973,  
à 17 heures,

M. Jean Golé :  
*Les phénomènes de solvation des ions et des paires d'ions et la réactivité des carbanions et des radicaux anions.*

Mardi 27 novembre 1973,  
à 17 heures,

M. Michel Franck-Neumann :  
*Cycloadditions 1,3-dipolaires des diazoalcanes sur les alcynes : nouvelles possibilités synthétiques.*

Mardi 11 décembre 1973,  
à 17 heures,

M. Henry Ledon :  
*Réactions d'insertion de carbènes et carbénoïdes.*

### Séminaires de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Jeudi 22 novembre 1973, Salle n° 3 (11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris 5<sup>e</sup>), à 16 h 30,

M. M. Pfau (Laboratoire de chimie organique de l'E.S.P.C.I.) :  
*Tautomérie imine-énamine. Applications à l'alkylation de l'acétone.*

### Séminaire de chimie quantique

Un séminaire international, consistant en cinq journées annuelles de travail, sera organisé au Centre de mécanique ondulatoire appliquée du C.N.R.S. à partir du 16 novembre 1973 sur le sujet suivant :  
*Localisation, délocalisation en chimie quantique.*

Pour tout renseignement écrire à M. Daudel, Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, 23, rue du Maroc, 75019 Paris ou à M. Malrieu, Institut de Biologie Physico-Chimique, 13, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris.

### Réunions organisées par la Société Chimique de Belgique

La Division de Chimie analytique organise, le mercredi 28 novembre 1973, à la Faculté Polytechnique de Mons (boulevard Dolez, 7000 Mons), une Journée de communications ayant pour thème : *Méthodes thermiques d'analyse appliquées à la chimie inorganique.*

Pour tous renseignements s'adresser à M. C. Vandael, Service de chimie appliquée, Faculté Polytechnique de Mons, 9, rue de Houdain, 7000 Mons.

La Division de la catalyse, de création récente, organisera en Octobre ou Novembre 1974, un colloque sur : *Les relations entre processus catalytiques homogènes et hétérogènes* et en automne 1975 un autre colloque sur le thème : *Bases scientifiques de la préparation de catalyseurs solides.* Pour tous renseignements s'adresser à : M. B. Delmon, Kardinaal Mercierlaan, 92, 3030, Heverlee.

La Division des polymères organisera en Février 1974, à Mons, une journée de communications consacrée à : *L'étude de la structure des polymères par diffraction de rayons X.*

L'organisation de cette réunion est assurée par M. J. J. Point, Service de chimie physique, Faculté des Sciences, Université de l'État, 21, avenue Maistriau, 7000 Mons.

D'autre part les Journées d'automne 1974, auront lieu à Bruxelles du 11 au 30 septembre sur le thème :

*Dégradation et stabilisation des polymères.*

Pour tous renseignements s'adresser à M. G. Genskens, Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles, 50, avenue Roosevelt, 1050 Bruxelles.

### Séminaires de chimie de l'état solide

Les séminaires 1974, organisés sous l'égide du Professeur Pannetier, ont pour thème : *Les solides divisés et dispersés.*

La première Journée d'étude aura lieu le mercredi 16 janvier 1974 à l'amphithéâtre Recoura de la

Faculté des Sciences Mirande de Dijon (autobus 9 jusqu'au boulevard Gabriel).

9 heures, P. Barret (Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, associé au C.N.R.S., Université de Dijon) :

*Période initiale, évolution et mécanismes cinétiques dans les réactions solide-gaz.*

10 heures, G. Cizeron, R. Dessieux et G. Barreau (Laboratoire de structure des matériaux métalliques, Université de Paris-Sud, Orsay) : *Processus fondamentaux du frittage en phase solide. Transpositions au cas d'agglomérés.*

11 heures, Pause.

11 h 30, H. Charcosset et R. Frety (Institut de recherches sur la catalyse, C.N.R.S., Lyon) : *Cinétique de la réduction de l'oxyde de nickel par l'hydrogène.*

12 h 30, Déjeuner pour les personnes inscrites.

14 h 30, J. J. Gruffat et M. Soustelle (E.N.S. Mines, Saint-Étienne) : *Conséquences de la germination sur la cinétique d'une réaction à l'état solide.*

15 h 30, Pause.

16 heures, M. Figlarz (Laboratoire de chimie des solides pulvérulents, Université d'Amiens) : *Réactions de solides divisés faisant intervenir des oxydes et hydroxydes de cobalt : relations entre l'état de division et les mécanismes de réaction.*

17 heures, M. Briane, F. de Bergevin, P. Germi et P. Mollard (Laboratoire de magnétisme, C.N.R.S., Grenoble) : *Antiferromagnétisme et matière divisée.*

Pour déjeuner sur place, prière d'envoyer 20 F à M. Suchet (C.C.P. Paris 491-45).

Pour tous renseignements (hôtels...), s'adresser à M. J. Suchet, Laboratoire de chimie structurale, Université René-Descartes, 4, avenue de l'Observatoire, 75006 Paris.

### Stage de formation permanente de spectrochimie organique

Un stage de recyclage ou d'initiation aux techniques spectroscopiques utilisées en chimie et en physico-chimie organiques (spectrométries infrarouge, ultraviolette et visible, résonance magnétique nucléaire, spectrométrie

de masse), est organisé sous la responsabilité de M. C. Quivoron, à l'Université de Paris VI, 4, place Jussieu, Paris 5<sup>e</sup>.

Le niveau de formation minimum correspond au D.U.E.S. ou au B.T.S. en physico-chimie. Le nombre des participants est fixé à 25.

Le stage comprend 135 heures de cours réparties en quatre semaines à temps plein, non groupées :

34 heures de cours théoriques, 101 heures de travaux dirigés et pratiques en laboratoire, plus en fin de stage 6 heures de conférences spécialisées dans des domaines définis par les stagiaires. Un contrôle continu permettra d'obtenir le certificat de formation professionnelle continue supérieure en « Spectrochimie organique ».

Les dates retenues sont les suivantes : 1<sup>re</sup> semaine : 21/25 janvier 1974 ; 2<sup>e</sup> semaine : 11/15 février 1974 ; 3<sup>e</sup> semaine : 11/15 mars 1974 ; 4<sup>e</sup> semaine : 22/26 avril 1974.

Frais de participation : 2 700 F.

Tous les documents nécessaires seront fournis au cours du stage. Ces droits sont déductibles de la participation des 0,8 % des employeurs au financement de la Formation Professionnelle Continue (loi du 16 juillet 1971).

Les demandes individuelles pourront être acceptées.

Les conférences de fin de stage sont publiques et gratuites.

Renseignements : Formation Permanente, Université Paris VI, 4, place Jussieu, Tour centrale, 13<sup>e</sup> étage, porte 9, 75230 Paris Cédex 05, Tél. 336.25.25, poste 58.50.

### Centre de perfectionnement technique

Le C.P.T. organise, en 1974 :

Un stage pratique de spectrométrie de masse analytique, du 25 février au 1<sup>er</sup> mars à Grenoble.

Trois stages d'étude de la corrosion (entre Janvier et Juin) à la Maison de la Chimie, à Paris.

Pour tous renseignements s'adresser au Centre de perfectionnement technique, 80, avenue du 18-juin-1940, 92500 Rueil-Malmaison, Tél. 967.77.95.

### Groupe d'études structure-activité (G.E.S.A.)

Le Groupe d'études structure-activité, créé en 1970, a pour objectif de permettre aux chercheurs en chimie thérapeutique d'établir des échanges de vue et d'informations entre les groupes concernés par ce domaine de recherche : chimistes, biologistes, pharmacologistes,

universitaires, industriels français ou étrangers.

La langue de travail est le français, mais les conférences peuvent être faites en anglais.

Pour que les réunions soient fructueuses, l'audience est limitée à une soixantaine de personnes et un renouvellement important des participants est assuré chaque année. En outre, il est demandé aux membres du G.E.S.A. de participer à toute la session, et de ne faire état dans leurs publications des informations recueillies qu'avec l'accord de leurs auteurs.

Le G.E.S.A. est administré par un Conseil de neuf personnes qui sont pour 1974 : H. Pacheco (Lyon) Président; M. Debaert (Lille); M. Hubert-Habart (Paris); R. Jacquier (Montpellier); P. Potier (Paris); L. Fontaine (Lyon); B. Scatton (Paris); M. Herold (Paris); M. Miocque (Paris).

Ce conseil fixe le programme scientifique de la réunion et choisit les participants qui seront invités.

Pour être examinées par le Conseil, les demandes d'invitation devront parvenir à : H. Pacheco, Directeur du Service de chimie biologique, I.N.S.A., 20, avenue Albert-Einstein, Bât. 406, 69621 Villeurbanne avant le 1<sup>er</sup> février 1974.

Les participants paient leurs frais de séjour et apportent une contribution financière pour combler les dépenses occasionnées par l'organisation.

La prochaine réunion du G.E.S.A. (G.E.S.A. IV) aura lieu, du 14 mai 1974 au soir au 18 mai 1974 au matin, dans un lieu qui sera précisé ultérieurement.

### **Deuxièmes journées internationales de R.M.N. de Marseille**

A l'occasion de l'ouverture des nouveaux bâtiments de la Faculté de Pharmacie et de l'entrée en service de l'appareil R.M.N. de type supraconducteur, le C.I.L.A.M.P.A.C. de Marseille (Comité Interuniversitaire de Liaison et d'Accès aux Méthodes de l'Analyse Chimique), organisera les 18, 19 et 20 mars 1974 les Deuxièmes journées internationales de R.M.N. de Marseille.

Ces journées regrouperont les chercheurs en chimie et chimie pharmaceutiques intéressés par les plus récents progrès réalisés dans ce domaine.

Plusieurs chercheurs français et étrangers feront le point au cours de conférences plénières sur les aspects les plus nouveaux de cette technique, des séances de communications et des tables rondes

permettront à tous les congressistes de participer activement aux échanges de vues et d'idées.

Enfin, une exposition de matériel en fonctionnement permettra à tous de se faire une idée sur les réalisations actuellement disponibles.

*Comité d'organisation :*

Présidents : MM. C. Grebus et J. Metzger.

Secrétaires : E. J. Vincent, M. L. et C. J. Martin, C. Briand et A. Crevat.

### **Conférence internationale de spectroscopie électronique**

Le laboratoire de spectroscopie électronique des Facultés Universitaires de Namur organise, du 16 au 19 avril 1974, une conférence internationale consacrée aux progrès dans la recherche et les applications de cette technique. Cette manifestation fait suite à la conférence d'Asilomar (Californie) qui eût lieu en Septembre 1971. La date limite pour l'envoi des résumés des communications est fixée au 1<sup>er</sup> février 1974.

Pour tous renseignements s'adresser aux organisateurs : MM. R. Caudano et J. J. Verbist, Laboratoire de Spectroscopie électronique, Facultés Universitaires, rue de Bruxelles, 61, B-5000, Namur (Belgique).

### **Semaine d'étude de chimie organique**

La 11<sup>e</sup> Semaine d'étude de chimie organique (S.E.C.O. XI) aura lieu du 21 au 27 avril 1974 dans la région d'Avignon.

Les S.E.C.O. sont destinées aux jeunes chercheurs, chargés ou attachés de recherches, maître-assistants ou assistants, chercheurs de même niveau. Elles leur permettent d'échanger, dans une atmosphère détendue, leurs idées et celles de leurs groupes de travail, sur divers problèmes d'actualité, ainsi que de nouer des relations fécondes entre chercheurs de laboratoire différents.

Le nombre des participants est limité à une quarantaine, non compris les conférenciers, les invités et les membres du comité d'organisation. Le choix des candidats doit permettre la représentation de toutes les branches de la chimie organique et de tous les centres de recherches ou Universités.

Pour faciliter cette répartition, il est demandé de joindre aux demandes de participation un bref aperçu des activités et centres d'intérêt, ainsi que le thème de l'exposé éventuel (soit exposé général, d'une heure environ, sur un travail non encore publié ou mise au point originale, soit

présentation succincte d'un problème en cours d'étude).

Il est rappelé de plus aux jeunes chercheurs qu'il n'est pas nécessaire de posséder une thèse pour participer à la S.E.C.O.

Les demandes de participation devront parvenir, avant le 20 novembre 1973 à M. J.-C. Poite, Laboratoire de chimie du Centre Universitaire d'Avignon, Faculté des Sciences, 33, rue Louis-Pasteur, 84000 Avignon.

Les candidats seront informés, courant décembre, de la décision du Comité d'organisation.

### **Conférence E.U.C.H.E.M. de stéréochimie**

La 9<sup>e</sup> Conférence Européenne de stéréochimie aura lieu au Bürgenstock, près de Lucerne (Suisse) du 5 au 12 mai 1974. Le nombre de participants à cette réunion est limité. Les demandes d'inscription doivent être adressées avant le 15 janvier 1974 au Président : M. J. M. Lehn, Institut de Chimie, Université de Strasbourg, 1, rue Blaise-Pascal, 67 Strasbourg.

### **Stages de résonance magnétique nucléaire**

Sous la direction de Mme M. L. Martin, deux stages de R.M.N. sont organisés au Laboratoire de chimie organique physique de l'U.E.R. de Chimie de Nantes, dans le cadre du Service de l'enseignement des techniques avancées de la recherche du C.N.R.S.

#### *1. Stage du premier niveau : du 6 au 11 mai 1974*

Étude phénoménologique de la R.M.N. et techniques expérimentales. Déplacement chimique et couplage spin-spin.

Analyse des spectres.

Étude des processus dépendant du temps.

Applications stéréochimiques.

#### *2. Stage du deuxième niveau : du 13 au 18 mai 1974*

Introduction à la R.M.N. par transformée de Fourier. Relaxation. Déplacement chimique et constantes de couplage impliquant <sup>13</sup>C et d'autres hétéroatomes.

Analyse des systèmes fortement couplés.

Étude de processus cinétiques intra- et intermoléculaires.

L'enseignement est constitué par des exposés suivis de discussions, des travaux personnels sur documents et des manipulations sur différents spectrographes R.M.N. Les Professeurs E. Randall (Queen Mary

College, G.-B.) et Sandstrom (Lund, Suède) participeront à cet enseignement.

Ces stages s'adressent à des chercheurs ingénieurs et techniciens des secteurs public et privé. Il est recommandé de s'inscrire en premier lieu au stage n° 1 et de suivre l'ensemble de cet enseignement durant deux années consécutives.

### **Colloque sur le moulage des matières plastiques par injection**

L'École d'Application des Hauts Polymères organise ce colloque sous le patronage du Groupe Français des Polymères.

Il se tiendra à Strasbourg, les 16 et 17 mai 1974. Les conférences prévues sont les suivantes :

*Tendances actuelles dans le moulage par injection.*

*Nouveautés dans la conception des presses à injection.*

*Nouveautés dans la conception des moules.*

*Moulage par injection des polymères allégés.*

*Moulage par injection des polymères renforcés.*

*Moulage par injection des résines thermodurcissables.*

Pour tous renseignements complémentaires, écrire à l'École d'Application des Hauts Polymères, 4, rue Boussingault, 67000 Strasbourg.

### **Colloque international polymères et lubrification**

Ce Colloque, organisé par le C.N.R.S., se tiendra du 20 au 23 mai 1974 à l'Université de Brest. Il se propose d'être un lieu de rencontre entre mécaniciens et physicochimistes sur les 3 thèmes suivants :

*Les polymères en tant qu'additifs dans les huiles.*

*Les polymères et la réduction de frottement hydrodynamique.*

*Les polymères solides autolubrifiants.*

La date limite de préinscription est impérativement fixée au 30 novembre 1973.

Pour tous renseignements et propositions de communication s'adresser à : M. C. Wolff, Laboratoire d'hydrodynamique moléculaire, Faculté des Sciences, 29283 Brest Cédex.

### **IX<sup>e</sup> Symposium international sur la chimie des produits naturels**

Le 9<sup>e</sup> Symposium international sur la chimie des produits naturels, organisé par l'I.U.P.A.C., aura lieu à Ottawa (Canada) du 24 au 28 juin 1974. Le Président du Comité d'organisation est le Professeur J. ApSimon. Les thèmes choisis

concernent : la synthèse totale des produits naturels; les transformations des produits naturels; la structure et les propriétés des produits naturels; les produits naturels d'un intérêt médicinal; la chimie biorganique; la chimie de la mer et des insectes. Un vol charter sera organisé au départ de Paris. Les personnes intéressées sont priées de contacter M. B. Waegell, Université de Provence, Place Victor-Hugo, 13 Marseille-Saint-Charles, avant le 15 décembre 1973, en précisant si elles désirent éventuellement faire un voyage post congrès.

### **VI<sup>e</sup> Symposium international sur la chimie organique du soufre**

Ce symposium est organisé par la Chemical Society (Perkin Division) et se tiendra à Bangor (Pays de Galles) du 1 au 5 juillet 1974.

Les thèmes retenus sont les suivants :

*Théorie et structure, mécanisme et stéréochimie, synthèse, hétérocycles.*

La date limite d'envoi des résumés est fixée au 31 janvier 1974.

Pour tous renseignements écrire au Secrétariat du symposium : School of physical and Molecular Sciences University College of North Wales Bangor, LL 57 2 U W, U.K.

### **Troisième congrès international sur la chimie des pesticides**

Ce congrès, organisé sous l'égide de l'I.U.P.A.C., se tiendra à Helsinki du 3 au 9 juillet 1974.

La date limite, pour l'envoi des résumés, est fixée au 15 novembre 1973.

Pour tous renseignements et correspondance s'adresser au Dr J. Larinkari, P.O. Box 28, SF 00131, Helsinki 13 (Finland).

### **25<sup>e</sup> Réunion annuelle de la Société de Chimie physique**

La 25<sup>e</sup> Réunion annuelle de la Société de chimie physique, qui se tiendra du 9 au 12 juillet 1974 à Dijon, aura pour thème : *La cinétique des réactions dans les systèmes chimiques hétérogènes* :

Relations entre aspects thermodynamiques et cinétiques, problèmes de transfert. Loi d'évolution et morphologie. Formation de phases solides nouvelles, états intermédiaires. Réarrangements des espèces formées, annihilation des défauts. Constantes de vitesse : influence des variables intensives, mécanismes et réactions solide-solide. Influence des traitements préliminaires, des impuretés, des radiations, des défauts de Wadsley, des dislocations et joints de grains.

Les titres et résumés des communications (au moins 250 mots) doivent parvenir au Secrétariat général avant le 15 novembre 1973.

Pour tous renseignements s'adresser au : Dr. Troyanowsky, Secrétaire général, Société de Chimie physique, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cédex 05.

### **XVI<sup>e</sup> Conférence internationale sur la chimie de coordination**

Cette conférence se tiendra à Dublin du 19 au 24 août 1974 et sera consacrée en particulier aux domaines suivants :

*Aspects biologiques.*

*Méthodes physiques et liaisons.*

*Mécanismes.*

*Réactivité des ligands coordonnés.*

*Catalyse.*

*État solide en chimie de coordination.*

*La chimie de coordination et les problèmes d'environnement.*

Pour tous renseignements écrire à : M. William Davis, XVI ICCO, Chemical Laboratory, Trinity College, Dublin 2, Ireland.

### **Groupe d'Étude de Chimie Organique**

La quatorzième réunion du G.E.C.O. s'est tenue du 2 au 8 septembre 1973 au château de Locquenol (Morbihan).

Une soixantaine de personnes, dont une dizaine d'étrangers y ont participé. Le programme comportait 9 conférences :

H. Kagan : *Création d'activité optique par réaction photochimique.*

D. Seebach : *Dipole inversion of reactivity in organic Chemistry.*

R. Breslow : *The Chemistry of some strained small ring compounds.*

M. Lahav : *Topochemical reactions in organic crystals.*

Ph. Devaux : *Étude de membranes biologiques par marquage de spin.*

A. Rassat : *Les règles de Woodward-Hoffman vues à l'aide des concepts de Lebel, Van't Hoff, Lewis, Robinson, Ingold.*

M. Pereyre : *Étude de quelques réactions radicalaires en chimie organo-stannique.*

A. Gaudemer : *Mécanisme de rupture de la liaison C—Co dans les complexes modèles de la vitamine B 12.*

K. Mislow : *Conformational dynamics of triarylboranes and related systems.*

Le Comité d'Organisation du prochain G.E.C.O., qui aura lieu en Septembre 1974, est composé de MM. J. Goré, B. Gross, A. Gaudemer et P. Courtot.

Les candidatures sont à envoyer à M. J. Goré, Laboratoire de chimie organique, 43, boulevard du

11-novembre, 69100 Villeurbanne, avant le 1<sup>er</sup> décembre 1973.

## Nouvelles du C.N.R.S.

M. Bernard-Paul Grégory succède à M. Hubert Curien.

Le Conseil des Ministres du 6 septembre 1973 a approuvé la nomination de M. Bernard-Paul Grégory comme Directeur Général du Centre National de la Recherche Scientifique.

M. Bernard-Paul Grégory succède à M. Hubert Curien qui était Directeur Général du C.N.R.S. depuis 1969 et qui vient d'être appelé aux fonctions de Délégué Général à la Recherche Scientifique et Technique.

### Nominations

M. Boris Imelik, directeur de recherche, est nommé directeur de l'Institut de recherches sur la catalyse (Lyon).

M. Jean-Pierre Roth, chargé de recherche, est nommé sous-directeur du Centre de recherches sur les macromolécules (Strasbourg).

M. Louis Geldresch, ingénieur, est nommé sous-directeur du Centre de recherches sur la physico-chimie des surfaces solides (Mulhouse).

## Bourses du British Council

Des bourses d'études de longue et courte durée pour l'année académique 1974/1975 sont offertes par le British Council à des chercheurs dans tous les domaines d'études, possédant leurs diplômes professionnels (maîtrise, agrégation, doctorat ou équivalent) et désirant poursuivre des recherches en Grande-Bretagne. Pour ces bourses une bonne connaissance de la langue anglaise est indispensable.

*Date limite de dépôt des dossiers de candidature :*

Bourses de longue durée :  
17 décembre 1973.

Bourses de courte durée :  
31 janvier 1974.

Pour tous renseignements écrire à British Council, 36, rue des Écoles, 75005 Paris ou British Council, 2 bis, allées F.-Verdier, 31 Toulouse.

## Prix du mémorial « Wilhelm Hofmann » en 1974

Le Centre d'Information du Plomb fait connaître que le prochain concours pour la remise du prix Hofmann, aura lieu à l'occasion du 5<sup>e</sup> Congrès International du Plomb qui se

tiendra à Paris, en Novembre 1974.

Les récompenses sont accordées aux auteurs d'études sur un sujet inédit ou sur les nouveaux développements d'une question déjà connue, se rapportant à l'industrie du plomb, depuis l'extraction du minerai, sa métallurgie et son affinage, jusqu'à ses applications les plus variées.

Le Jury décidant de l'attribution de ce prix est constitué sur le plan international par des experts et techniciens réputés, de différents pays.

Le concours comporte trois branches essentielles qui sont dotées chacune d'un prix d'au moins 500 dollars et se répartit comme suit :

Groupe A : métallurgie extractive du plomb.

Groupe B : métallurgie physique et mécanique du plomb.

Groupe C : recherches générales sur le plomb dans tous les autres domaines.

Les études publiées depuis le dernier concours qui eut lieu à l'occasion du Congrès International de Hambourg, en Septembre 1971, peuvent être présentées. Les travaux non publiés jusqu'à présent pourront être présentés au 5<sup>e</sup> Congrès International de 1974, ou éventuellement publiés dans des revues techniques.

Les auteurs désirant concourir pour ces prix sont priés de s'adresser au Centre d'Information du Plomb, 1, boulevard de Vaugirard, Paris 15<sup>e</sup>, pour de plus amples détails.

Les travaux doivent être remis à cette Association avant la date du 20 décembre 1973, dernier délai.

## Appel d'offres 1974 du Comité « Matériaux macromoléculaires »

### I. Objectifs du Comité

La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique désire poursuivre son action dans le domaine des matériaux, thème considéré comme prioritaire pour la durée du VI<sup>e</sup> Plan.

Le terme « Matériaux macromoléculaires » couvre l'ensemble des matériaux renfermant une part prépondérante de substances macromoléculaires organiques ou présentant des propriétés dues spécifiquement à la présence dans leur composition de ces substances (par exemple certains revêtements routiers, etc...).

Les travaux financés par le Comité devront concerner pour une part importante les matériaux de grande diffusion ou susceptibles de le devenir, et particulièrement les matériaux composites ou non intéressants notamment les secteurs de consommation tels que : habitat, génie

civil, transport, habillement, etc...

et les grands secteurs industriels : textile, papier, électrotechnique.

L'orientation prise par le Comité appelle quelques observations importantes :

les thèmes proposés devront de préférence permettre la résolution de problèmes concrets rencontrés dans les procédés de transformation et par les utilisateurs de matériaux. Ces problèmes devront être abordés sous un angle scientifique ; l'originalité de la recherche proposée sera un critère de sélection essentiel ; la concertation déjà pratiquée entre laboratoires universitaires et industriels doit être renforcée, étendue aux transformateurs et aux utilisateurs et conduire à la présentation d'un projet unique où le rôle de chaque partenaire devra être défini avec précision (désignation d'un maître d'œuvre et répartition du programme de recherche). Il est important de rappeler que ces groupements doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires, y compris sur les questions de propriété industrielle. Le Comité se limite en la matière à suggérer les rapprochements souhaitables.

### II. Thèmes de recherches

Le Comité se propose de susciter le développement des travaux relevant de l'un ou des deux thèmes suivants :

#### A. Comportement des matériaux

amélioration et calcul des propriétés mécaniques (prévision du comportement à long terme, résistance au choc, etc...); comportement aux grandes déformations ; l'amélioration de la sécurité et particulièrement ignifugation, ininflammabilité ; tenue au vieillissement ; amélioration du confort (isolation thermique, acoustique, étanchéité). Le Comité désire développer l'étude de ces comportements en corrélation avec les structures et textures des matériaux et notamment : des matériaux structuraux (à renforcement filamenteux, granulaire et lamellaire) ; du papier, du textile, du cuir ; des matériaux allégés ; des matériaux divers tels que matériaux de construction, routiers.

#### B. Procédés et technologies (extrusion, injection, calendrage, formage, etc...).

Le Comité souhaite développer tout particulièrement les alliages de

polymères, les études de modification chimique au cours de la mise en œuvre, le formage de pièces de grande dimension.

Enfin, la synthèse de polymères et les études relatives à l'adhésivité (mécanismes d'adhésions, mécanismes d'investigations et de mesures) mériteront une attention particulière du Comité lorsqu'elles concerneront les problèmes traités dans le cadre des thèmes précédents.

*Date limite de dépôts des dossiers : 9 novembre 1973.*

Tous les projets devront être adressés en trente exemplaires en portant explicitement mention du comité destinataire à : Délégation Générale à la Recherche scientifique et technique, Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris. Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à :  
M. Martin : Conseiller scientifique et technique, D.G.R.S.T. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 307 ;  
M. Derai : Chargé de mission, D.G.R.S.T. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 384 ;  
Mlle Dain : Assistante, D.G.R.S.T. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 385.

### **Appel d'offres 1974 du Comité « Polymères nouveaux et améliorés »**

#### *I. Objectifs du Comité*

La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique désire poursuivre son action dans le domaine des matériaux, thème considéré comme prioritaire pour la durée du VI<sup>e</sup> Plan.

Les objectifs choisis par le Comité de l'Action Concertée « Polymères nouveaux et améliorés » concernent l'amélioration des propriétés générales des polymères et de leurs procédés de préparation. Des moyens seront attribués aux équipes qui présenteront des projets jugés intéressants par leur originalité ainsi que par leur qualité scientifique et ayant si possible un impact industriel pour lequel il conviendra d'apporter des éléments d'appréciation.

L'Action Concertée ne doit pas devenir une source de financement automatique pour les laboratoires et la concertation doit demeurer un principe de base. Le rôle de chaque partenaire devra être défini avec précision (désignation d'un maître d'œuvre et répartition du programme de recherche). Il est important que ces regroupements fassent l'objet d'accords précis entre partenaires, y compris sur les questions de propriété industrielle, le Comité se limitant en la

matière à suggérer les rapprochements souhaitables.

#### *II. Thèmes de recherches*

Le Comité se propose de susciter le développement des travaux relevant de l'un ou des deux thèmes suivants qui ne sont pas limitatifs. D'autres sujets particulièrement originaux pourraient être retenus par le Comité.

##### **A. Propriétés :**

Facilité de mise en œuvre : par exemple, caoutchouc thermoplastique (à réticulation physique), synthèse de réseaux à partir de polymères liquides.

Ininflammabilité et incombustibilité.  
Résistance continue à la chaleur, à la lumière, au froid, au milieu marin.  
Dégradabilité contrôlée (en particulier biodégradabilité).  
Propriétés isolantes et antistatiques.  
Étanchéité aux gaz, aux liquides.

##### **B. Procédés de synthèse permettant d'obtenir :**

1. Des polymères ou oligomères réactifs en vue de la création de nouveaux systèmes macromoléculaires utilisables pour l'obtention de matériaux composites, de réseaux macromoléculaires réguliers, d'adhésifs...

2. Des polymères et copolymères à structure primaire contrôlée, par exemple :

Stérorégulière : recherche de nouvelles structures et élucidation des mécanismes.

Linéaire : en particulier copolymères séquencés ou copolymères à alternance régulière des motifs.

Ramifiée : en particulier copolymères greffés.

Réticulée : en particulier réseaux à maille contrôlée.

*Date limite du dépôt des dossiers : 19 novembre 1973.*

Tous les projets devront être adressés en trente exemplaires en portant explicitement mention du comité destinataire à : Délégation Générale à la recherche scientifique et technique, Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris. Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à :  
M. Martin : Conseiller scientifique et technique, D.G.R.S.T. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 307 ;  
M. Derai : Chargé de mission, D.G.R.S.T. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 384 ;  
Mlle Dain : Assistante, D.G.R.S.T. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 385.

### **Appel d'offres 1974 du Comité de l'action concertée « Techniques de séparation à l'aide de matériaux macromoléculaires »**

Le Comité se propose de soutenir les travaux consacrés à l'étude des techniques de fractionnement utilisant des polymères ou des substances organiques de poids moléculaire élevé. Son intérêt s'étend à tout système (cellule, module...) dont le fonctionnement est fondé sur les propriétés de ces composés et qui puisse être incorporé dans une installation de fractionnement ou de séparation opérant avec ou sans destruction partielle du mélange à traiter. Toutefois, il ne retiendra que les propositions qui envisageront une méthode de séparation conçue pour être utilisée à l'échelle préparative. Le Comité entend aider toute recherche d'ordre général concernant les relations entre structure et propriétés dans le domaine des méthodes de fractionnement utilisant des espèces macromoléculaires. Il souhaite en outre favoriser une concertation entre spécialistes des polymères et spécialistes du fractionnement. A cette fin, il accordera un égal intérêt d'une part à la production et à l'étude des supports macromoléculaires et d'autre part à la conception et à l'optimisation des systèmes et des procédés de fractionnement susceptibles de les utiliser. Les propositions pourront concerner le domaine des procédés, celui des processus impliqués et celui des matériaux utilisés.

#### *1. Procédés (pris isolément ou en association entre eux)*

Perméation gazeuse. Pervaporation. Dégazage.

Ultrafiltration. Séparation par absorption sur microphases.

Osmose inverse.

Dialyse (électrodialyse, piezodialyse).

Chromatographie préparative (chromatographie d'affinité comprise). Absorption sélective.

Procédés de fractionnement utilisant des matériaux macromoléculaires destinés à des applications chimiques, électrochimiques, électrotechniques ou biologiques. Séparation de phases (cassage des mousses et des émulsions).

Électrophorèse préparative sur gel. Cette liste n'est pas limitative.

Le Comité recevrait aussi avec intérêt toute proposition concernant l'optimisation de ces procédés par des méthodes d'analyse fondées sur le calcul, l'analogie ou la simulation (dans la mesure où ces

considérations seraient basées sur des données expérimentales).

## 2. Processus impliqués

Interactions spécifiques intervenant dans les processus de séparation. Diffusion et couplage diffusion-réaction (par exemple : transport facilité).

Phénomènes interfaciaux (solubilisation, mouillage).

Phénomènes de polarisation (destruction de la couche limite).

Influence de la morphologie et de la conformation des espèces à fractionner sur leur aptitude à diffuser ou à s'absorber. Influence de la texture des membranes et des supports sur ces mêmes caractéristiques.

Cette liste n'est pas limitative.

## 3. Matériaux utilisés

Membranes (solides ou liquides). Nouvelles parois ou membranes améliorées (longue durée).

Résines.

Vernis.

Absorbants sélectifs.

Gels.

## 4. Études prospectives

Le Comité examinera avec intérêt toute proposition relative à une technique nouvelle ou à une combinaison originale de différents procédés pourvu que le projet soit fondé sur des résultats préliminaires encourageants.

*Date limite de dépôt des propositions : 30 novembre 1973.*

Tous les projets devront être adressés en trente exemplaires en portant explicitement mention du comité destinataire à : Délégation Générale à la Recherche scientifique et technique, Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris. Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à :

M. Martin : Conseiller scientifique et technique, D.G.R.S.T. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 307 ;

M. Derai : Chargé de mission, D.G.R.S.T. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 384 ;

Mlle Dain : Assistante, D.G.R.S.T. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 385.

## Appel d'offres 1974 du Comité de l'action concertée « Activation sélective en chimie organique »

### I. Objectifs du Comité

L'Action Concertée « Activation Sélective en Chimie Organique a pour

objectif le développement de la recherche de voies d'accès et de procédés originaux (ou de l'amélioration de techniques existantes) en vue de l'obtention des produits chimiques organiques nécessaires à l'industrie chimique elle-même, ainsi qu'aux secteurs qui en dépendent.

Cette Action Concertée attribuera des moyens aux équipes qui présenteront des projets jugés intéressants par leur originalité, leur qualité scientifique et ayant si possible un impact industriel.

L'Action Concertée ne doit pas devenir une source de financement automatique pour les laboratoires et la concertation déjà pratiquée entre laboratoires doit être renforcée et conduire à la présentation d'un projet unique où le rôle de chaque partenaire devra être défini avec précision (désignation d'un maître d'œuvre et répartition du programme de recherche). Il est important de rappeler que ces regroupements doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires, y compris sur les questions de propriété industrielle. Le Comité se limite en la matière à suggérer les rapprochements souhaitables.

### II. Thèmes de recherches

#### A. Catalyse

A.1. Les projets présentant des aspects nouveaux dans le domaine de la *catalyse par coordination* retiendront particulièrement l'intérêt du Comité. De nombreuses applications en chimie organique devraient être développées, en particulier dans les domaines suivants :

hydrocarbures et produits chimiques qui en relèvent,

synthèse de produits polyfonctionnels, synthèse induite asymétriquement.

La préférence sera accordée à :

l'étude de réactions nouvelles (susceptibles de changer notablement les voies de productions actuelles ou de permettre l'obtention de nouveaux produits),

l'étude des mécanismes d'action des catalyseurs, la synthèse de nouveaux catalyseurs et précurseurs.

Les études structurales de composés, les études thermodynamiques de stabilité et d'équilibre des dérivés des métaux ne seront encouragées que si elles sont concertées avec des travaux de catalyse.

Ces composés peuvent être utilisés en solution ou fixés sur des supports.

A.2. Le développement des recherches sur la catalyse *hétérogène* des réactions organiques sera

surtout envisagé sous l'aspect de la *sélectivité* et dans des réactions ayant un intérêt industriel actuel ou potentiel, notamment dans les domaines suivants :

oxydation sélective, déshydrogénation, hydrogénation, et réactions apparentées.

Il peut s'agir de catalyseurs nouveaux et sélectifs pour une réaction déterminée ou de réactions nouvelles au moyen de catalyseurs connus ; l'étude physico-chimique des solides catalytiques, indépendante de toute application, ne pourra être retenue dans le cadre de cette opération.

#### B. Catalyse enzymatique

Le thème catalyse enzymatique mérite une place particulière, même si certains de ses aspects relèvent parfois de la catalyse hétérogène et/ou de la catalyse par complexe de coordination.

Le développement de la catalyse enzymatique devrait conduire à la synthèse de catalyseurs organiques non protéiques. Certes, il s'agit là d'un objectif à long terme. Mais dès maintenant, le Comité a retenu cet axe, ainsi que la catalyse multifonctionnelle qui en est un préalable.

L'étude des réactions enzymatiques devra encore être développée sous les aspects suivants :

cinétique, variations de structure : enzyme, coenzyme, substrat (agents alkylants), étude stéréochimique.

L'emploi des enzymes à l'échelle industrielle est une préoccupation du Comité. Peuvent être groupés sous ce thème : la préparation industrielle de produits par catalyse enzymatique, la préparation, l'emploi et l'étude d'enzymes fixés à des supports.

La régulation de l'activité et de la biosynthèse des enzymes ne rentre pas directement dans le cadre de l'activité de l'action concertée.

#### C. Photochimie organique

La rapide extension des recherches fondamentales dans le domaine de la photochimie organique a montré que cette méthode se prête à la préparation de composés à structure peu commune, et à la mise au point de voies originales de synthèse fondées sur des réactions nouvelles.

Le Comité a retenu entre autres les axes suivants : réactivité chimique des états photoexcités, photoréactions sur les hydrocarbures, oxydations et oxygénations photochimiques,

photochimie des complexes, problèmes posés par la photodégradation des composés organiques.

#### D. Nouvelles réactions spécifiques

Le Comité se propose d'encourager des projets portant sur la recherche de nouvelles réactions faisant appel à un mécanisme d'activation spécifique, qui ne sont pas des réactions catalytiques ou photochimiques et qui sont susceptibles d'applications intéressantes en synthèse organique. Il peut s'agir, par exemple, des chapitres suivants : réductions et oxydations spécifiques (électrochimiques par exemple), nouveaux agents et méthodes spécifiques de condensation carbone-carbone, d'halogénéation, d'hydroxylation, d'amination, de nitration, de carbonatation, etc..., nouveaux agents sélectifs de blocage ou d'activation des fonctions, recherche de nouvelles bases fortes, de nouveaux acides, effets de solvants, induction asymétrique.

#### III. Observations importantes

Le Comité entend rappeler aux éventuels demandeurs et plus particulièrement aux universitaires, qu'il se pose souvent à l'heure actuelle des problèmes de reclassement pour les chercheurs sous contrat à l'échéance de celui-ci. Un délai de cinq mois est nécessaire, à compter de la décision du Comité pour que les contractants puissent disposer des fonds qui leur sont attribués. Tout retard apporté dans les réponses aux questions posées par l'administration pour la rédaction définitive du contrat prolongera ce délai.

*Date limite d'envoi des dossiers :  
14 décembre 1973.*

Tous les projets devront être adressés en trente exemplaires à : Délégation Générale à la Recherche scientifique et technique, Affaires Scientifiques et

Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris, en portant explicitement mention du destinataire : Comité « Activation sélective en chimie organique ». Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à : M. Martin : Conseiller scientifique et technique, D.G.R.S.T. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 307 ; M. Derai : Chargé de mission, D.G.R.S.T. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 384 ; Mme Kovacs : Assistante, D.G.R.S.T. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 384.

#### **Appel d'offres 1974 pour l'action complémentaire coordonnée « Chimie analytique »**

##### *Objectifs du Comité*

Dans de nombreux secteurs de l'activité scientifique ou technique, la solution des difficultés rencontrées passe par la résolution de problèmes analytiques. Le rôle du Comité « Chimie analytique » consiste à entreprendre toute action à caractère incitatif propre à favoriser la solution de ces problèmes. Pour ce faire, deux cas peuvent être envisagés :

1. Le demandeur, outre la définition de son problème, propose un projet d'étude et une équipe ou une association. Le Comité examine alors la demande de subvention au vu des critères définis ci-dessous.
2. Le demandeur définit seulement le problème à résoudre. Dans ce cas, le Comité s'efforce de trouver des équipes, interdisciplinaires ou non, susceptibles de présenter un projet, en association éventuelle avec le demandeur.

D'autre part, l'orientation prise par le Comité fait qu'il souhaite connaître les problèmes ou recevoir des projets émanant du domaine traditionnel de la chimie ainsi que des industries agricoles et alimentaires, de la métallurgie, des travaux publics, des industries de transformation, du secteur biomédical, etc...

Ces objectifs amènent à définir les critères de sélection suivants : Caractère concret des problèmes posés au niveau de l'exploitation ou de la mise au point de procédés industriels, ou du contrôle des matières premières et des produits finis. Innovation sur le plan des techniques d'analyse et d'appareillages. Possibilité d'automatisation. Augmentation des connaissances avec pour objectif le développement ultérieur de méthodes d'analyse. Concertation : le Comité souhaite associer les demandeurs à des laboratoires de chimie analytique dont l'activité serait complémentaire.

D'un point de vue pratique, les points suivants doivent être soulignés :

En cas de concertation, les regroupements de plusieurs équipes doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires, notamment sur les questions de propriété industrielle. La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique insiste sur les difficultés de reclassement des chercheurs sous contrat à l'échéance de celui-ci et sur le fait qu'elle n'a pas pour mission de permettre le financement d'équipements lourds.

Tous les projets doivent être adressés en trente exemplaires, sans couverture cartonnée ou plastique afin de faciliter les manipulations, *avant le 20 décembre 1973* à : Délégation Générale à la Recherche scientifique et techniques, Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75007 Paris, en portant explicitement mention du destinataire : Comité « Chimie analytique ».

Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à : M. Martin, Conseiller scientifique et technique, D.G.R.S.T., 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 307 et M. Fleury. Mme Kovacs, Assistante D.G.R.S.T., 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 384.

### 57 Réunions

57 Séminaires de la Société Chimique de France :  
séances du jeudi 15 novembre et du  
jeudi 6 décembre 1973

Division de chimie analytique :

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

71 Journée du jeudi 22 novembre 1973, à Paris

Division de chimie physique et minérale :

71 Journée du vendredi 23 novembre 1973, à Paris,  
sur la spectroscopie photoélectronique

73 Journée du vendredi 7 décembre 1973

73 Séance de la Section de Mulhouse du  
vendredi 16 novembre 1973

74 Séance de la Section de Reims du  
mercredi 21 novembre 1973

### 74 Communiqués S.C.F.

Division de chimie analytique :

Journée sur l'application des enzymes à la chimie  
analytique et communiqué du Groupe de  
thermodynamique expérimentale

Groupe d'étude de la catalyse : programme de  
l'année 1974

### 75 Demandes et offres diverses

77 Sommaires des fascicules de septembre-octobre du  
Bulletin de la S.C.F.

## Réunions

### Séminaires de la Société Chimique de France

Les séminaires de la Société Chimique de France, organisés par la Division de chimie organique, recommenceront le jeudi 15 novembre 1973. Ils auront lieu, à 14 h 30, dans l'amphithéâtre A de l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris 5<sup>e</sup>. Un résumé des conférences sera distribué aux auditeurs en début de séance.

#### Séance du jeudi 15 novembre 1973

Les deux conférences suivantes seront présentées :  
M. M. Baizer (Monsanto Company, U.S.A.) :  
*Cathodic coupling reactions in protic and aprotic media.*

M. C. P. Andrieux (Laboratoire d'électrochimie, Paris VII) :  
*Quelques caractères généraux de l'électrochimie organique.*

#### Séance du jeudi 6 décembre 1973

Les deux conférences suivantes seront présentées :  
M. L. Ninet (Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc) :  
*Utilisation des micro-organismes en synthèse organique.*

M. A. F. Thomas (Firmenich) :  
*La recherche fondamentale au service d'une branche (les arômes) de la chimie dite appliquée.*

### Division de chimie analytique

#### Journées d'électrochimie 1973 Pau 7-9 novembre

Ces Journées sont 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.

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.

#### Programme

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, (1) 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.*

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

10 h 40, (3) J. M. Nigretto et M. Jozefowicz :  
*Étude du comportement électrochimique de l'iode dans la pyridine.*

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

(6) 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, (7) 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.*

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

12 h 05, (9) 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.*

(10) 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, (11) J. Vernières et A. Sanfeld :  
*États stationnaires multiples en corrosion-passivation.*

(12) 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, (13) 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.*

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

16 h 35, (15) C. Gabrielli et M. Keddam :  
*Modèle de couplage réactions hétérogènes-diffusion conduisant à des états stationnaires multiples en électrochimie.*

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

(18) P. Leroux et M<sup>lle</sup> M. Devaud :  
*Influence de l'encombrement stérique sur le comportement des monohalogénures et dihalogénures organostanniques.*

17 h 40, (19) M. B. Penicaut et S. Penicaut :  
*Contribution à l'étude des jonctions salines à diffusion illimitée.*

(20) 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, (21) G. Cauquis et D. Lachenal :  
*L'oxydation électrochimique de quelques dithiocarbamates métalliques dans les solvants organiques.*

(22) 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, (23) A. Laurent, E. Laurent et P. Locher :  
*Synthèse électrochimique de dérivés nitrés.*

(24) E. Verdier, R. Bennes et P. Vanel :  
*L'adsorption des ions manganèse à l'interface mercure-solution.*

11 h 05, (25) M. Jubault, E. Raoult et D. Peltier :  
*Synthèse asymétrique par voie électrochimique.*

(26) F. Abbattista et M. Maja :  
*Étude des systèmes Fe, Ca, O et Fe, Mg, O par mesures potentiométriques.*

11 h 30, Pause.

11 h 40, (27) H. Lund et J. Simonet :  
*Électroréductions en présence d'électrophiles en solvants de faible acidité.*

(28) A. Hammou :  
*Étude de la conductivité électrique dans le dioxyde de thorium.*

12 h 05, (29) R. Gaboriaud et J. Lelièvre :  
*Particularités sur les systèmes oxydo-réducteurs du ferrocène.*

(30) 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, (31) 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.*

(32) J. Richard et J. Dubois :  
*Études électrochimiques en milieu fondu de sulfate et vanadate de sodium.*

16 h 10, (33) M. Daguinet :  
*Extension de la théorie des microélectrodes et des dimicroélectrodes.*

(34) 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, (35) J. Amossé :  
*Étude par une méthode de triple impulsion galvanostatique de la capacité différentielle d'une interface polarisée.*

(36) 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, (37) J. Margarit et M. Levy :  
*Étude théorique d'une électrode tournante à deux anneaux concentriques.*

(38) A. M. Gary et C. M. Wolff :  
*Emploi de méthodes électrochimiques pour l'étude cinétique de réactions homogènes d'intérêt analytique.*

17 h 40, (39) 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.*

(40) 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, (41) D. Bauer et P. Gaillochet :  
*Étude d'une électrode à pâte de carbone chargée de composés électroactifs.*

(42) C. Gavach et P. Seta :  
*Impédance de l'interface entre deux solutions ioniques non miscibles.*

10 h 40, (43) J. P. Gabano, G. Lehmann et H. Chambon :  
*Méthodologie utilisée pour la recherche de couples à haute densité d'énergie et électrolytes organiques.*

(44) J. Devynck, A. Pique et G. Delarue :  
*Dispositifs de détection coulométrique pour la chromatographie liquide.*

11 h 05, (45) G. Feuillade :  
*Électrolyte à gel ternaire non aqueux pour piles à anode de lithium.*

(46) M. Volaire, O. Vittori et M. Porthault :  
*Étude polarographique des tellures.*

11 h 30, Pause.

11 h 40, (47) J. Leonardi et R. Bonnaterre :  
*Problèmes d'ordre fondamental posés par l'accumulateur Ni — Cd.*

(48) R. Durand :  
*Mise en œuvre des méthodes impulsives galvanostatiques rapides : application à la détermination de  $R_p$  et  $C_d$  pour le système  $\text{H}^+/\text{H}$  (Pt).*

12 h 05, (49) R. Vallot, J. Gal et L. T. Yu :  
*Propriétés électrochimiques de composés moléculaires et macromoléculaires insolubles en milieu aqueux.*

(50) 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, (51) C. Caullet :  
*Étude de la réduction électrochimique des immunoglobulines  $\gamma_G$  humaines.*

(52) G. Cauquis et M. Maurey-Mey :  
*L'oxydation électrochimique de la phénoxtellurine et les associations formées par son radical cation.*

16 h 10, (53) D. Lexa, M. Momenteau et M. Reix :  
*Étude électrochimique de complexes alkylés de cobalt en milieu non aqueux.*

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

16 h 35, (55) P. Leduc et D. Thevenot :  
*Oxydation électrochimique de composés modèles du NADH en solution aqueuse.*

(56) 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.

### Résumés des conférences

*Électrochimiluminescence,*  
par Allen J. Bard

L'électrochimiluminescence (E.C.L.) a lieu lorsque des réactions d'oxydo-réduction entre des espèces produites électrochimiquement se traduisent par une émission de lumière. Du fait que ces espèces réagissantes sont fréquemment des ions radicalaux, ce phénomène est aussi appelé chimiluminescence des ions radicalaux. Une E.C.L. transitoire peut être obtenue sur une seule électrode fixe en déplaçant le potentiel d'une région où la première des espèces réagissantes est produite à une région où la seconde est produite. Par exemple, l'E.C.L. peut être obtenue dans le cas d'un hydrocarbure aromatique dans un solvant aprotique en produisant le radical anion et le radical cation au moyen de sauts de potentiels alternés. Ces radicalaux réagissent alors dans le voisinage immédiat de l'électrode. On peut obtenir une E.C.L. stationnaire à une électrode tournante disque-anneau par génération continue des réactifs sur le disque et sur l'anneau.

Le mécanisme d'une réaction d'E.C.L. dépend de la nature des réactifs et particulièrement de l'enthalpie standard du processus redox qui produit les états excités. Deux chemins réactionnels principaux ont été observés en ce qui concerne la production de lumière. Dans le cas du mécanisme par singulet, la réaction de transfert d'électron libère assez d'énergie pour produire l'état excité singulet directement. Dans le mécanisme par triplet, un état excité triplet est formé dans l'étape redox et le singulet est produit par une réaction d'annihilation triplet-triplet. L'étude de l'effet du champ magnétique sur l'E.C.L. a été très utile pour faire la distinction entre ces chemins réactionnels. Les recherches récentes sont consacrées à l'étude du rendement des réactions d'E.C.L. et à celle de nouveaux composés conduisant à un phénomène d'E.C.L.

Au cours de la conférence on passera en revue les méthodes expérimentales et les résultats récents des études d'E.C.L. Des réactions d'E.C.L. de haut rendement utilisant des systèmes de réactifs mixtes et des systèmes à base de complexes métalliques seront discutées. Les études récentes visant à élucider les détails du mécanisme de l'E.C.L. seront présentées.

(Laboratoire d'électrochimie de l'Université de Paris VII et University of Texas at Austin)

*Stabilité et structures dissipatives en électrochimie,*  
par A. Sanfeld

La thermodynamique des processus irréversibles constitue une méthode d'approche des phénomènes physico-chimiques dans les systèmes ouverts où se déroulent des réactions chimiques et électrochimiques couplées à des processus de transport.

Citons, par exemple, l'instabilité et l'évolution d'un système vers des états plus structurés. Prigogine, Glansdorff et coll. (1, 2) ont ainsi montré l'existence éventuelle d'un ordre (structures dissipatives), au-delà d'un certain régime pour autant que les échanges avec le monde extérieur soient suffisants. Sous certaines conditions, les systèmes peuvent s'organiser temporellement, spatialement ou encore spatio-temporellement.

De plus l'instabilité peut se manifester par une transition brutale entre multiples états stationnaires soumis à des contraintes « Flip-Flop ».

Nous présentons ici une extension de la théorie de Prigogine-Glansdorff à des systèmes électrochimiques (3, 4). L'aspect thermodynamique et cinétique sera développé d'une manière générale. Des exemples en électrochimie illustreront l'aspect expérimental. Enfin l'application à un phénomène de corrosion-passivation fera l'objet du travail de J. Vernières et A. Sanfeld.

(1) P. Glansdorff et J. Prigogine : *Structure-stabilité et fluctuation*, Masson, 1971.

(2) G. Nicolis : *Stability and Dissipative Structures in Open Systems far from Equilibrium*, *Adv. Chem. Phys.*, 1972, **19**, Wiley.

(3) A. Sanfeld et A. Steinchen : *Bull. Acad. Roy. Belg. (A. Sci.)*, 1971, p. 684.

(4) A. Steinchen et A. Sanfeld : *Biol. Asp. Electrochem. Experimentia Suppl.*, 1971, **18**, 599.

(Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles et Département de physico-chimie colloïdale du C.N.R.S., Montpellier)

*Cathodic syntheses in aprotic media,*  
par M. M. Baizer

The varieties of useful organic syntheses via electrolysis in aprotic media will be reviewed. New coupling reactions via electro-generated basic species will be presented.

*Voltamétrie convolutive. Application à l'analyse du mécanisme des réactions électrochimiques,*  
par F. Ammar, J.-M. Saveant et D. Tessier

En partant des courbes de polarisation mises sous forme digitale, une nouvelle méthode est proposée pour tracer les données obtenues par voltamétrie linéaire. Cette méthode, la *voltamétrie convolutive*, consiste à calculer directement, à partir des données expérimentales, l'intégrale de convolution du courant avec la fonction  $t^{-3/2}$ . On donne l'analyse de la cinétique formelle des principaux mécanismes réactionnels, qui

comprennent une réaction chimique ou un transfert de charge cinétiquement déterminants. Des procédures de correction de l'effet de sphéricité et de celui de la chute ohmique sont établis. La mise en œuvre expérimentale de la méthode est illustrée sur l'exemple de différents systèmes redox simples.

On montre que les avantages principaux de la voltamétrie convolutive sur la voltamétrie linéaire sont les suivants :

simplification de l'analyse des mécanismes lorsque des réactions chimiques secondaires interviennent, analyse de la cinétique du transfert de charge et correction des effets de couche double sans connaissance *a priori* de la dépendance de la constante de vitesse des transferts avec le potentiel, augmentation de la précision du fait que l'on utilise toute l'information contenue dans une courbe de polarisation, et pas seulement celle qui est contenue dans les valeurs de pic, simplification notable de la procédure de correction de chute ohmique, analyse beaucoup plus simple des systèmes à plusieurs vagues successives.

(Laboratoire d'électrochimie, Université de Paris VII, 2, place Jussieu, Tour 44-45)

Point sur les piles à combustible,  
par P. Lenfant

L'effort de recherche et de développement sur les piles à combustible entrepris depuis plus de quinze ans, tant en Europe qu'aux États-Unis, n'a pas débouché sur les réalisations industrielles espérées. Ceci a conduit à un ralentissement important de cet effort à la fin de la décennie précédente.

Un programme d'envergure, concernant une application civile des piles à combustible, a cependant continué et se poursuit actuellement : le programme T.A.R.G.E.T. de la Société Pratt and Whitney (U.S.A.). Une description détaillée de ce programme et des principaux résultats obtenus sera donnée.

Un cas concret d'application de piles à combustible du type T.A.R.G.E.T. aux régions isolées sera présenté. La crise de l'énergie et les problèmes de pollution ont conduit récemment les États-Unis à entreprendre un programme de recherche et de développement concernant des piles à combustible de plusieurs mégawatts. Une présentation de ce programme sera faite.

Une revue sommaire d'autre programme en cours sera également faite.

(Société des accumulateurs fixes et de traction)

Énergétique électrochimique du mécanisme des processus biochimiques dits de « mise en réserve de l'énergie des réactions d'oxydo-réduction »,  
par R. Buvet

On présente un recensement des processus connus par lesquels l'énergie de réactions d'oxydo-réduction est utilisée par les organismes vivants pour réaliser des synthèses endergoniques de fonctions condensées (acyl phosphate, polyphosphate, thioester).

On montre que le mécanisme de ces processus peut être analysé grâce à la prise en considération de données théoriques et expérimentales récentes relatives à l'énergétique des processus d'oxydo-réduction mettant en œuvre les couples rédox engagés dans ces réactions.

(Centre Multidisciplinaire, U.E.R. de Sciences, avenue du Général-de-Gaulle, 94000 Créteil)

## Résumés des communications

1. Étude électrochimique de composés organiques dans le fluorure d'hydrogène anhydre. Utilisation de quinones comme indicateurs électrochimiques d'acidité,  
par J. P. Masson et J. Devynck

Le fluorure d'hydrogène anhydre est un solvant très acide dans lequel de très nombreux composés organiques s'avèrent très solubles. Ces propriétés sont exploitées dans une étude électrochimique du comportement d'hydrocarbures aromatiques et de composés quinoniques.

Les conditions d'utilisation du solvant sont détaillées : technique de manipulation du fluorure d'hydrogène anhydre, électrolytes, supports, nature et réalisation des électrodes.

On décrit en détail le comportement de la parabenzoquinone, de l'antraquinone et de quinones dérivées comme la duroquinone, la quinalzarine, etc. et on montre, à partir de l'évolution des courbes voltampérométriques, que certaines de ces quinones peuvent être utilisées comme indicateurs électrochimiques d'acidité, dans un domaine que l'on peut situer entre  $H_0 = -8$  et  $H_0 = -19$  environ sur l'échelle de Hammett. On mesure ainsi l'acidité de fluorures minéraux comme  $SbF_5$  ou  $TaF_5$ .

(Laboratoire de chimie analytique, I.N.S.T.N., B.P. 6, 91190 Gif-sur-Yvette et Laboratoire de chimie analytique et d'électrochimie, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)

2. Étude électrochimique du titane et de ses alliages. Cinétique d'évolution de l'hydrogène,  
par MM. J.-A. Petit et F. Dabosi

Après un rappel définissant la position des problèmes relatifs à la connaissance du comportement électrochimique du titane et de ses alliages, les auteurs soulignent l'influence prépondérante du pH sur la tenue de ces matériaux dans les acides réducteurs concentrés. Les méthodes utilisées (essais potentiostatiques et potentiocinétiques) s'avèrent efficaces pour l'identification de la cinétique d'évolution de l'hydrogène (R.E.H.) qui, dans nos essais, est d'ordre 1 par rapport aux ions  $H^+$ . La surtension correspondante peut s'exprimer sous la forme :  $\eta = 1,06 + 0,160 \log i$ . Par extrapolation de la loi de Tafel au potentiel de corrosion, on obtient l'expression de la vitesse de corrosion  $i_{corr}$  :

$$i_{corr} = k(H^+) \exp. \left( \frac{-0,37 F}{RT} E_{corr} \right)$$

où  $E_{corr}$  varie avec le pH suivant la relation :  
 $E_{corr} = -0,668 - 0,045 \text{ pH}$

Ces résultats expérimentaux sont interprétés suivant les isothermes d'absorption de Langmuir et de Temkin, dans l'hypothèse d'une couche d'oxyde-hydrure initialement présente à la surface du métal.

(Laboratoire de métallurgie physique, E.N.S. de Chimie, 118, route de Narbonne, 31 Toulouse 04)

3. Étude du comportement électrochimique de l'iode dans la pyridine,  
par J.-M. Nigretto et M. Jozefowicz

Le comportement électrochimique de solutions d'iode et de ses dérivés de réduction est étudié par le tracé de courbes voltampérométriques sur électrode de platine platinée, dans la pyridine.

En fixant la valeur du pH dans le solvant, il est possible d'établir le diagramme thermodynamique de prédominance.

En milieu acide, l'existence des quatre espèces chimiques de l'iode  $I^-$ ,  $I_3^-$ ,  $I_2$  et  $I^+$  est mise en évidence et les constantes de dissociation correspondantes sont calculées. En milieu basique, se produit la dismutation de l'iode, successivement en ion triiodure et hypoiodéux, puis en iodate et iodure.

(C.S.P. Université Paris Nord, place du 8-Mai-1945, 93206 Saint-Denis)

4. *Intervention des thermopiles dans les phénomènes de corrosion. Application à la corrosion du fer, du nickel et du chrome en milieu de sels fondus,* par G. Chauvin, H. Coriou et P. Jarny

Poursuivant une étude générale sur les phénomènes de corrosion provoqués par un gradient de température en milieu sels fondus, on étudie le transfert de masse du fer, du nickel et du chrome au moyen de la thermopile

$M|MCl_2(X) - LiCl.KCl$  (eut)|M

$T_1 \simeq 480^\circ C$      $T_2 \simeq 580^\circ C$

X : fraction molaire du soluté ; M = Fe, Ni ou Cr

Le courant débité par la thermopile circule, à l'intérieur de l'électrolyte, de l'électrode chaude vers l'électrode froide. Dans le cas du fer et du nickel le courant varie peu avec la concentration et avec le temps. Il est sensiblement proportionnel à  $\Delta T$  pour  $\Delta T \leq 50^\circ C$ .

Le nombre de coulombs passant à travers la cellule au bout d'un temps donné permet de calculer la perte et le gain de poids théoriques des électrodes. Dans la plupart des cas, ces variations de poids correspondent assez bien à celles que fournit l'expérience.

Simultanément, une étude micrographique précise la nature de la corrosion des anodes.

(Commissariat à l'Énergie Atomique, Centre d'Études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, Service d'Étude de la Corrosion et d'Électrochimie, B.P. n° 6, 92260 Fontenay-aux-Roses)

5. *Solvatation d'espèces ioniques et moléculaires dans les mélanges eau-carbonate de propylène, à 25 °C,* par Mme J. Courtot, M. M. L'Her et Mme D. Morin

A 25 °C les mélanges de l'eau et du carbonate de propylène présentent un comportement très différent de l'idéalité ; c'est ainsi que les deux solvants ne sont pas miscibles en toutes proportions. Il s'ensuit que la prévision de l'allure des variations des paramètres de solvatation dans ces milieux mixtes est difficile.

Les coefficients d'activité de transfert de l'eau aux mélanges, d'espèces moléculaires (iode, ferrocène), de cations ( $H^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ) et d'anions ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$ ,  $I_3^-$ ) ont été déterminés par diverses méthodes expérimentales. Les paramètres de transfert ioniques ont été calculés en adoptant l'hypothèse de Strehlow.

Dans les mélanges les molécules d'iode et de ferrocène se lient préférentiellement au carbonate de propylène.

L'addition du solvant organique à l'eau favorise la solvatation des cations indépendamment de leur nature. L'analyse des variations des coefficients d'activité de transfert des cations de l'eau aux milieux riches en carbonate de propylène nous a conduit à distinguer deux catégories de mélanges à fortes proportions de solvant organique ; cette distinction est en accord avec les variations des propriétés physiques.

Les anions sont plus faiblement solvatés par les mélanges que par l'eau pure, à l'exception de l'ion

complexe  $I_3^-$  dont le comportement est très voisin de celui de la molécule d'iode.

(Laboratoire de chimie analytique, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Le-Gorgeu, 29283 Brest Cédex)

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

Nous avons fait subir à des électrodes d'or, planes, polies mécaniquement, en milieu d'acide sulfurique normal, quelques centaines de cycles d'oxydation et de réduction électrochimique entre 0,4 et 1,9 V/E.N.H. Nous avons suivi l'évolution de cette électrode à l'aide de méthodes électrochimiques (mesure de capacité, courbes potentiocinétiques), optique (ellipsométrie) et en observant sa surface au microscope métallographique. Le traitement électrochimique fait apparaître dans une première étape la structure, sous-jacente et par la suite produit à température ordinaire un facettage de la surface analogue au facettage thermique. Nous proposons un mécanisme pour expliquer cette évolution.

L'évolution complexe des propriétés optiques du métal ne peut pas être attribuée au seul facettage et nous a conduits à envisager l'accumulation dans le métal de traces d'oxygène non désorbé.

(Laboratoire d'électrolyse du C.N.R.S., 1, place A.-Briand, 92 Bellevue)

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

Les poudres d'oxydes utilisées

( $WO_3 - WO_{2,9998} - WO_{2,9940} - WO_{2,9900} - WO_{2,9880}$ ), pressées sur une grille de tantale servant d'électrode support, sont étudiées en présence d'argon et d'hydrogène, ou d'électrolyte  $H_2SO_4$  0,1N saturé par ces gaz. Après traitement sous vide, tous les oxydes (sauf  $WO_3$ ) ont un spectre R.P.E. dont l'intensité est une fonction croissante du degré de sous-stœchiométrie. Cette intensité augmente également avec l'adsorption de  $H_2$  gazeux ou dissous dans l'électrolyte. Par ailleurs, la vitesse d'adsorption de l'hydrogène et son courant d'oxydation augmentent lorsque le degré de sous-stœchiométrie croît. Une étude expérimentale et théorique par voltamétrie linéaire semble montrer que l'oxydation de l'hydrogène procède en deux étapes — une étape d'adsorption limitative, suivie d'un transfert irréversible.

(Laboratoire d'électrolyse du C.N.R.S., 92190 Bellevue)

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

La description du système fer/acide sulfurique dans le domaine mixte est généralement faite en considérant un certain nombre de réactions possibles, anodiques et cathodiques. Le courant global nul indique qu'aucune de ces réactions ne prédomine et que la surface est partagée entre sites anodiques et sites cathodiques (puisque nous sommes dans un cas où les espèces intermédiaires des deux types de réactions sont différentes). Nous proposons une équation, basée sur des mécanismes connus et tenant compte de ce partage.

Mais cette description physicochimique ne nous satisfait pas entièrement puisqu'elle ne fait pas intervenir les caractéristiques du support métallique. Celles-ci peuvent jouer un rôle d'une part lors de l'extraction de l'atome métallique hors du réseau, d'autre part lors du dégagement d'hydrogène. C'est pourquoi nous avons recherché l'influence de quelques paramètres d'ordre mécanique (écrouissage, traction) sur les paramètres électrochimiques.

(Laboratoire de mécanique physique, Université de Bordeaux, 33405 Talence)

9. *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,*  
par P. V. Huong

Les résultats obtenus en spectroscopie infrarouge sur les interactions entre divers solutés et les solvants autoassociants tels que le fluorure d'hydrogène et le méthanol seront présentés, en particulier :

1. Autoassociation de HF et de CH<sub>3</sub>OH.
2. Interaction acide-solvant et base-solvant.
3. Effet structurant sur le fluorure d'hydrogène par addition d'une base.
4. Effet structurant sur le méthanol par addition d'un acide.
5. Interprétation de l'effet structurant par le déplacement de charge dans les agrégats soluté-solvant.

(Laboratoire de spectroscopie infrarouge, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 33 Talence)

10. *Étude ellipsométrique de la passivation des alliages Fe — Ni,*  
par M. Maja, P. Spinelli et B. Debenedetti

Pour étudier la croissance des films anodiques au cours de la passivation des alliages Fe — Ni de différentes compositions, entre le 0 % et le 100 % de nickel, on a mesuré, en fonction du temps, l'épaisseur des films et la quantité d'électricité adsorbée par les anodes soumis à une tension ou à un courant constant.

L'épaisseur des films a été mesurée ellipsométriquement avec une méthode permettant l'étude de phénomènes transitoires : on a enregistré l'intensité de la lumière sortant d'un ellipsomètre mis initialement en position d'extinction.

Les courbes de la tension et de l'épaisseur des films en fonction du temps obtenues en condition intensiostatique ont permis de déduire l'influence du courant sur le champ électrique dans les films anodiques.

Les résultats conjointement à ceux obtenus par des mesures effectuées à tension constante ont conduit à déterminer la loi cinétique de croissance des films en condition stationnaire.

Les mesures ont aussi permis d'atteindre des valeurs approchées de la densité moyenne des oxydes recouvrant les anodes passivés soit en fonction de la tension, soit en fonction de la teneur en nickel des alliages.

(Istituto di Elettrochimica del Politecnico di Torino)

11. *États stationnaires multiples en corrosion-passivation,*  
par J. Vernières et A. Sanfeld

Les auteurs analysent la stabilité d'une réaction de corrosion-passivation sur la base d'un modèle cinétique de réactions d'électrode.

Ils montrent l'existence de plusieurs états stationnaires dans un certain domaine de tension en accord avec des observations expérimentales d'Épelboin et coll.

La stabilité de ces états stationnaires est analysée par la méthode des modes normaux.

(Département de physico-chimie colloïdale du C.N.R.S., B.P. 5051, Montpellier)

12. *Influence de la concentration d'ions halogénures sur la basicité de composés organomagnésiens,*  
par C. Chevrot, J. C. Folest, M. Troupel et J. Périchon

On présente en premier lieu un classement quantitatif de la force de couple accepteur-donneur d'ions halogénures X<sup>-</sup> en milieu tétrahydrofuranne.

En second lieu, ces données sont utilisées pour l'étude des variations de la basicité de solutions d'organomagnésiens mixtes et symétriques dans le T.H.F. Cette étude permet de montrer que l'équilibre de Schlenk auquel obéissent les solutions de RMgX est déplacé dans le sens de la formation de l'espèce RMg<sup>+</sup> en milieu de pX élevé. On montre également que dans des milieux pauvres en ions X<sup>-</sup> libres, les solutions de R<sub>2</sub>Mg ont un comportement de dibases. On donne enfin pour quelques organomagnésiens les variations des constantes d'équilibre de Schlenk en fonction du pX des solutions.

(Laboratoire d'électrochimie organique, Université de Paris Val-de-Marne, avenue du Général-de-Gaulle, 94000 Créteil)

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

Les systèmes à états stationnaires multiples sont caractérisés par l'existence de trois courants pour un potentiel; ils se manifestent souvent par des oscillations ou des phénomènes d'hystérésis. La possibilité de contrôler les vitesses des réactions par des grandeurs électriques rend plus aisée la mise en évidence expérimentale de tels systèmes en électrochimie qu'en cinétique homogène où, prévus théoriquement, ils ne sont décelables qu'indirectement.

On montrera ici comment, en régulant la polarisation de l'interface avec un dispositif électronique convenable, on peut étudier les systèmes à états stationnaires multiples par les méthodes électrochimiques (courbes courant-tension et impédances faradiques).

L'observation avec une telle régulation montre que le comportement anodique du fer en milieu sulfurique est celui d'un système à états stationnaires multiples.

(Groupe de recherche n° 4 du C.N.R.S. « Physique des liquides et électrochimie », associé à l'Université Paris VI, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05)

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

La réduction polarographique en milieu D.M.F. ou D.M.S.O. permet de mettre en évidence, en fonction du milieu (solvant et électrolyte indifférent), la formation des ions complexes : [GaX<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [Ga(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, [Ga(D.M.F.)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> et [Ga(D.M.S.O.)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, qui se réduisent à des potentiels différents. Les potentiels de réduction des ions complexes [Ga(solvant)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> peuvent être déplacés vers les potentiels moins négatifs par la présence d'oxygène dans la solution.

Dans les mêmes milieux, les dihalogénures de méthylgallium se réduisent en laissant apparaître plusieurs vagues. Celles-ci ne correspondent pas à des stades

successifs de réduction de Ga<sub>III</sub> mais à la présence dans la solution de plusieurs composés halogénés et alkylés du gallium réductibles à des potentiels différents.

(Laboratoire d'électrochimie et synthèse organiques, 71, boulevard Côte-Blatin, U.E.R. Sciences, Université de Clermont-Ferrand)

15. *Modèle de couplage réactions hétérogènes-diffusion conduisant à des états stationnaires multiples en électrochimie,*

par C. Gabrielli et M. Keddam

On présente un modèle qui prévoit l'existence d'états stationnaires multiples à partir d'un couplage entre des réactions hétérogènes se déroulant à une interface solide-liquide et le transport de matière dans la phase liquide.

Dans ce modèle, une même substance S est impliquée dans deux réactions hétérogènes : l'une irréversible du premier ordre consomme S, l'autre réversible du deuxième ordre diminue la surface réagissante du solide par un processus de passivation. La substance S est transportée vers l'interface réactionnelle par diffusion à travers une couche de diffusion de Nernst. Dans l'hypothèse où les réactions sont électrochimiques, il existe des valeurs des paramètres donnant une courbe densité de courant-tension en forme de Z. L'ensemble de ce comportement stationnaire et de l'impédance faradique découlant de ce modèle permet d'envisager la confrontation de ce dernier à des données expérimentales et la discussion de la stabilité du système.

(Groupe de recherche n° 4 du C.N.R.S. « Physique des liquides et électrochimie », associé à l'Université Paris VI, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05)

16. *Étude de l'influence des inhibiteurs sur l'électrocrystallisation de l'argent par la mesure d'impédance d'électrode,*  
par J. Vereecken

Lors de l'électrolyse d'une solution acide de nitrate d'argent, le dépôt obtenu sur une cathode d'argent est généralement dendritique. Toutefois par addition au bain d'électrolyse de certaines molécules organiques, il est possible d'améliorer considérablement la qualité du dépôt. Ainsi, la thiourée, la gélatine et surtout le tartrate de potassium et sodium permet d'obtenir un dépôt cohérent.

Par la méthode de la mesure de l'impédance de l'électrode, il est possible d'étudier l'influence de ces inhibiteurs sur le mécanisme de l'électrocrystallisation. Un schéma électrique équivalent est proposé qui permet notamment d'expliquer les phénomènes observés à basse fréquence.

Les résultats de cette méthode sont également comparés à ceux obtenus par les méthodes électrochimiques classiques.

(Vrije Universiteit Brussel, 105 Buyllaan, 1050 Brussel)

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

Les méthodes d'obtention des dépôts métalliques cathodiques compacts et lisses au moyen de hauts ampérages avec l'utilisation des courants impulsifs acquièrent une importance industrielle grandissante. De telles méthodes sont l'électrolyse réversible et l'interruption périodique du courant électrique. L'importance de la

formation de la couche de diffusion avec des régimes de courants impulsifs est interprétée à l'aide de la thermodynamique des procédés d'accumulation. Au moyen des régularités de la dernière et des essais d'électrolyse avec des paramètres constants, y compris une distance constante entre les électrodes, on prouve qu'au cours de la formation de l'épaisseur  $d$  de la couche de diffusion, la dendritisation est évitée par le même accroissement de  $d$ . L'accroissement de la surface du dépôt électrolytique (la dendritisation) commence pour  $d = \text{const}$ , déterminé par la circulation de l'électrolyte. Cette conclusion s'explique par la deuxième dérivée positive du potentiel thermodynamique  $G$  de chaque système d'accumulation par le travail  $A$  effectué sur le système, même lorsque  $A$  est constante dans le temps. Pour compenser  $d^2G/dA^2 > 0$ , il faut augmenter l'un des types de travaux composants de la valeur extensive  $G$ , accumulée dans le système, par exemple de diffusion (formation de la couche de diffusion) ou superficielle (dendritisation).

(Institut scientifique « Niprorouda », Sofia, Bulgarie)

18. *Influence de l'encombrement stérique sur le comportement des monohalogénures et dihalogénures organostanniques,*  
par P. Leroux et M<sup>lle</sup> M. Devaud

L'introduction de groupes *t*-butyle modifie considérablement la réduction électrochimique des composés  $R_n\text{SnCl}_{4-n}$ .

Le di-*t*-butylchlorostannane est ainsi, contrairement aux autres dihalogénures, réduit en solution aqueuse en deux stades successifs de 1 F. La tétracoordination de l'étain, suggérée par l'étude polarographique des complexes formés dans les divers tampons utilisés, permet de rendre compte de ces écarts.

Le tri-*t*-butylchlorostannane n'est pas réduit en radical tri-*t*-butylétain comme les autres monohalogénures; les trois groupes *t*-butyle s'opposent à une approche suffisante de l'étain de l'électrode. On observe sur l'électrode de mercure une coupure d'un radical méthyle assez surprenante conduisant à l'alcoolate de l'ion di-*t*-butylétain. Celui-ci peut, soit se réduire, soit se transposer en alcool organostannique réductible à potentiel plus négatif. Un mécanisme de réduction à partir de ces deux espèces a pu être proposé, il rend compte de presque toutes les anomalies observées en polarographie.

(I.N.S.C.I.R., 76130 Mont-Saint-Aignan)

19. *Contribution à l'étude des jonctions salines à diffusion illimitée,*  
par M. B. Penicaut et Mme S. Penicaut

L'objet de cette communication est de présenter la théorie et la réalisation pratique d'une jonction saline à diffusion libre, limitée unilatéralement.

La théorie en est dérivée de celle de Guggenheim, relative aux jonctions à diffusion bilatérale illimitée. Comme celle-ci, elle prévoit que le potentiel de jonction prend une valeur stable et bien définie (quoique non explicitement calculable) après un temps d'évolution, dit « phase de régularisation », dont la cause réside dans les irrégularités de concentration qui se produisent lors de la mise en contact des deux solutions. Nous avons montré théoriquement et contrôlé expérimentalement que ces irrégularités sont en fait un défaut de « structure feuilletée » de la distribution des concentrations, et que le potentiel se stabilise dès que cette structure est rétablie.

Mais, à la différence des jonctions étudiées par Guggenheim, le palier de potentiel de la jonction à diffusion limitée unilatéralement n'a qu'une durée finie dont la théorie fixe l'ordre de grandeur. Expérimentalement, cette durée apparaît suffisante pour permettre une mesure potentiométrique précise : selon les cas, elle va de quelques minutes à plusieurs heures. Il est montré théoriquement que la contamination mutuelle des deux solutions par diffusion est très faible (et pratiquement négligeable) durant le palier de potentiel, et qu'elle ne commence véritablement que lors de la « phase de dissipation » ultérieure.

Le montage avec lequel nous avons réalisé ce type de jonction nous a permis de contrôler divers points de la théorie. Mais son principal intérêt est d'ordre pratique et concerne la potentiométrie de précision. En effet, il peut être immergé dans une solution et utilisé en milieu agité à la manière des jonctions salines usuelles en pH-métrie, mais il présente sur elles deux avantages notables :

à condition de ne pas dépasser la durée du palier de potentiel, il n'amène aucune contamination de la solution étudiée par le sel de la jonction (KCl) ;

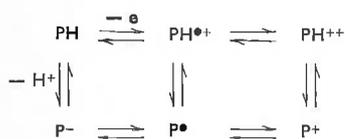
la reproductibilité du potentiel est de l'ordre de 0,02 mV, ce qui autorise des mesures de pH ou d'autres pX à une précision supérieure au millième.

L'emploi de ce montage évite donc que la mauvaise définition du potentiel de jonction soit un facteur limitant de l'exactitude des mesures potentiométriques de routine.

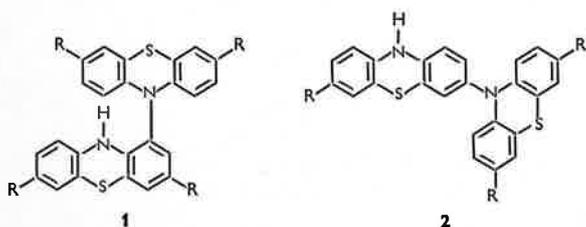
(Laboratoire de chimie analytique, Faculté de Médecine et de Pharmacie, 87032 Limoges Cédex)

## 20. Les biphénothiazinyles, molécules modèles de composés renfermant deux sites électroactifs, par G. Cauquis, A. Deronzier et D. Serve

Nous avons montré précédemment (Journées S.F.E.-S.I.E.) que les composés comportant un groupe —NH—, tels que la phénothiazine et ses dérivés notés PH, peuvent s'oxyder en donnant naissance à diverses espèces entre lesquelles existent des relations d'oxydoréduction et d'acido-basicité qui sont résumées dans le tableau à six constituants suivant :

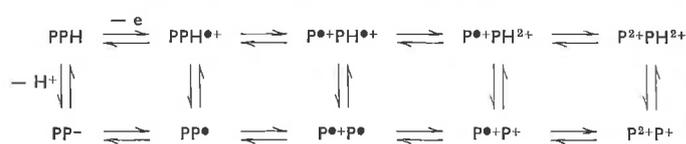


Le travail a été poursuivi par l'étude de l'oxydation du biphénothiazinyl-1,10' **1** et du biphénothiazinyl-1,3' **2** diversement substitués.



Ces composés résultent de la dimérisation des radicaux du type P• des monomères correspondants. Ils possèdent la propriété remarquable de présenter deux sites électroactifs inclus dans deux systèmes résonnants qui stabilisent les diverses espèces formées par oxydation et qui ont en outre, l'un avec l'autre, un degré de conjugaison varié. Si l'on représente ces dimères par le symbole P—PH, leur oxydation doit en

principe donner naissance aux diverses espèces suivantes :

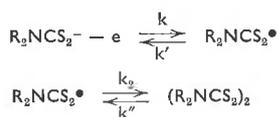


L'oxydation de quelques dimères **1** et **2** diversement substitués qui sera décrite illustre bien l'influence de la conjugaison sur les propriétés électrochimiques des molécules renfermant deux sites électroactifs.

(Laboratoire d'électrochimie organique et analytique, Département de recherche fondamentale, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, B.P. 85, Centre de tri 38041, Grenoble Cédex)

## 21. L'oxydation électrochimique de quelques dithiocarbamates métalliques dans les solvants organiques, par G. Cauquis et D. Lachenal

Les dithiocarbamates des métaux alcalins s'oxydent dans l'acétonitrile en donnant naissance aux disulfures de bis(dithiocarbamyle). Il s'agit donc d'une oxydation de l'anion dithiocarbamate selon le schéma E. Dim suivant :



L'équation de la courbe voltampérométrique obtenue en régime de diffusion et convection dans le cas d'un transfert monoélectronique suivi d'une réaction de dimérisation a été récemment établie (1). Son application au cas du diéthylthiocarbamate de sodium permet de calculer les paramètres cinétiques de l'échange électronique, de démontrer que la dimérisation est irréversible et de déterminer sa constante de vitesse  $k_f$ . A l'inverse des dithiocarbamates alcalins, ceux des métaux de transition s'oxydent par un processus qui n'intéresse que le cation métallique. Les oxydations à potentiel contrôlé permettent par conséquent d'obtenir des espèces contenant des ions métalliques à des degrés d'oxydation inhabituels. C'est ainsi que l'oxydation des diéthylthiocarbamates de Cu(II) et de Fe(III) dans le chlorure de méthylène fournit des complexes renfermant respectivement les ions Cu(III) et Fe(IV).

(1) R. Bonnaterre et G. Cauquis, *J. Electroanal. Chem.*, 1971, **32**, 199.

(Laboratoire d'électrochimie organique et analytique du Département de recherche fondamentale, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, B.P. 85, Centre de tri 38041, Grenoble Cédex)

## 22. Réduction de l'oxygène sur la phtalocyanine de fer déposée en couche mince sur l'or, par C. Bernard, G. Magner et M. Savy

Antérieurement, nous avons montré l'influence des niveaux et de l'ion central sur l'activité des phtalocyanines de Fe, Co, Ni, Cu vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. Indépendamment du pH et pour des épaisseurs de dépôt comparable, les Pc se classent dans l'ordre d'activité décroissante Fe > Co > Ni > Cu. Actuellement, nous proposons de montrer comment l'activité de la phtalocyanine de fer peut être profondément influencée par la structure et l'épaisseur du dépôt et par le milieu extérieur comme le pH de la solution. Quel que soit le pH ou la structure l'activité de PcFe

croît lorsque l'épaisseur du dépôt augmente dans le domaine de 500 à 5000 Å. En milieu acide le potentiel à courant nul se déplace vers les potentiels anodiques lorsque l'épaisseur croît. En milieu alcalin, la courbe de polarisation fait apparaître un courant de faible intensité pendant environ 200 mV de surtension cathodique. Ce phénomène peut s'interpréter par une chimisorption limitative, du mécanisme de réduction de l'oxygène dans cette zone de potentiel et à ce pH. La corrélation entre les propriétés électrochimiques, le spectre d'adsorption optique, les paramètres cristallins et des informations sur la valence de l'ion fer permet de définir un schéma réactionnel.

(Laboratoire d'électrolyse, C.N.R.S., 1, place Aristide-Briand, 92 Bellevue)

23. Synthèse électrochimique de dérivés nitrés, par A. Laurent, Mme E. Laurent et P. Locher

La synthèse électrochimique de dérivés nitrés aromatiques a été réalisée dans l'acétonitrile : le nitrite d'argent est utilisé comme agent nitrant et comme électrolyte support.

Le produit majoritaire est généralement le dérivé mononitré. Les meilleurs rendements sont obtenus avec les substrats dont le radical-cation est stable.

A la différence de la cyanation électrochimique, la position substituée n'est pas celle de densité électronique la plus élevée : la substitution d'un méthoxy par un groupe nitro n'a pas lieu.

La réaction a été étendue à des aryl-oléfines : le produit majoritaire est le β-nitrostyrène correspondant. Seul le stilbène donne des produits d'addition des ions nitrates.

Parallèlement à l'oxydation des ions nitrites, l'intervention de radicaux-cations est envisagée pour expliquer la formation des produits.

(Laboratoire de chimie organique III, Université de Lyon I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69 Villeurbanne)

24. L'adsorption des ions manganèse à l'interface mercure-solution, par E. Verdier, R. Bennes et P. Vanel

Des mesures de tension interfaciale effectuées sur des solutions aqueuses de MnSO<sub>4</sub> ont permis de mettre en évidence une zone de concentrations où le cation est spécifiquement adsorbé. Dans le cas de solutions plus diluées les excès superficiels correspondent à ceux donnés par la théorie de Gouy et Chapman, alors que pour des solutions plus concentrées on obtient des résultats semblables à ceux que l'on trouve dans la littérature pour certains anions, à savoir une diminution des valeurs des excès superficiels avec la concentration.

Ces résultats confirment l'hypothèse avancée par ailleurs d'une déshydratation partielle précédant la décharge de ces ions.

(Département de physico-chimie colloïdale du C.N.R.S., B.P. 5051, 34033 Montpellier Cédex)

25. Synthèse asymétrique par voie électrochimique, par M. Jubault, E. Raoult et D. Peltier

La réduction électrochimique sur cathode de mercure de l'acide phénylglyoxylique, effectuée en présence de bases naturelles optiquement actives conduit préférentiellement à l'un des énantiomères de l'acide

mandélique, avec un rendement optique qui peut dépasser 20 %.

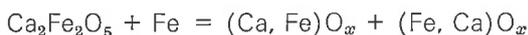
Influence de l'inducteur (nature, structure et concentration) et des autres paramètres expérimentaux (potentiel de travail, agitation, intensité initiale, température, solvant et pH).

(Laboratoire de chimie analytique, Université de Rennes)

26. Étude des systèmes Fe—Ca—O et Fe—Mg—O par mesures potentiométriques, par E. Abbattista et M. Maja

Afin de résoudre certaines questions sur les caractéristiques thermodynamiques des solutions solides de la wüstite avec les oxydes de calcium et de magnésium, on a effectué des mesures de f.e.m. des piles à électrolyte solide : (Zr, Ca)O et (Th, Ca)O.

Les mesures sur les solutions solides (Fe, Mg)O<sub>x</sub>, effectuées en fonction de la température, ont permis de déterminer l'activité de la wüstite et de confirmer que les solutions solides (Fe, Mg)O<sub>x</sub> ne sont pas idéales et présentent des écarts positifs à la loi de Raoult. Dans le cas du système Fe—Ca—O on a relevé pour la réaction :

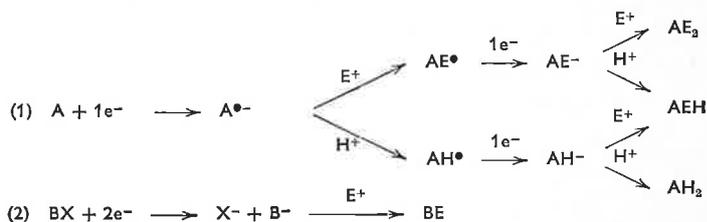


qu'il y a une température au-dessus de laquelle le ferrite dicalcique ne peut pas exister en présence de fer : au-dessus de 1 050 °C les tensions d'oxygène des solutions solides saturées en chaux deviennent inférieures à celle du ferrite.

(Istituto di Chimica Generale del Politecnico di Torino)

27. Électroréductions en présence d'électrophiles en solvants de faible acidité, par H. Lund et J. Simonet

La formation sur cathode métallique de radicaux anions, d'anions ou de dianions organiques dans des solvants pauvres en protons peut être réalisée en présence d'électrophiles E<sup>+</sup>. Dans ces conditions, la réaction de protonation est plus ou moins partiellement éliminée et remplacée par la réaction de substitution nucléophile.



Ainsi, les cétones et les imines (réaction 1) en présence d'halogénures d'alcoyle (solvant D.M.F., cathode de mercure), conduisent-elles à isoler, après réduction biélectronique, des éthers et des amines substituées : le rendement et la localisation de l'alcoylation dépendent principalement de l'électrolyte. L'influence du sel est retrouvée lors de l'électrolyse des α-dicétones et des α-diimines, cette fois dans le rapport des conformations cis/trans des énédiamines ou énédiéthers formés.

Le mélange D.M.F.-anhydride acétique peut permettre de réaliser facilement des diacylations d'hétérocycles azotés. Par exemple, la quinoxaline est réduite biélectroniquement en N,N'-diacétyl dihydroquinoxaline. Pour des réactions de ce type, le mélange D.M.F.-chlorure d'acétyle peut être employé quelquefois avec succès.

La réduction d'halogénures de sulfonyle (réaction 2 ;

E<sup>+</sup> : halogénure d'alcoyle) permet la synthèse facile de sulfones et de sulfures, la nature du nucléophile formé dépendant de la basicité du solvant organique. Cependant, la présence d'un électrophile peut augmenter sensiblement les vitesses de protonation au sein du milieu réactionnel et limiter considérablement, au moins dans certains cas, les possibilités de cette méthode.

(Department of organic chemistry, Aarhus University, Denmark, et Laboratoire d'électrochimie organique, U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles, Université de Clermont-Ferrand)

28. *Étude de la conductivité électrique dans le dioxyde de thorium,*  
par A. Hammou

Nous présentons un travail concernant la conductivité électrique dans le dioxyde de thorium. L'étude a porté sur des échantillons frittés de compacité élevée. Les paramètres d'étude sont la température (1 000-1 500) et la pression partielle d'oxygène (1-10<sup>-20</sup> atm). On présente les résultats de conductivité ionique et électronique. Une interprétation correcte des résultats est faite si l'on tient compte à la fois des défauts intrinsèques et, des défauts induits par l'existence d'impuretés. Ces dernières sont de 2 types : celles possédant un degré d'oxydation stable et inférieur à 4 celles dont le degré d'oxydation varie lorsque la pression partielle d'oxygène évolue.

(École Nationale Supérieure d'Électrochimie, Domaine Universitaire, 38 Saint-Martin-d'Hères)

29. *Particularités sur les systèmes oxydo-réducteurs du ferrocène,*  
par R. Gaboriaud et J. Lelièvre

Un nombre important d'anomalies observées lors d'études chimiques et électrochimiques du ferrocène (Fc) nous ont amené à postuler l'existence d'un stade intermédiaire d'oxydation (Fc<sub>2</sub><sup>+</sup>).

Cette hypothèse nous a permis de justifier les diverses courbes cinétiques obtenues lors de l'oxydation du ferrocène par plusieurs oxydants en phase homogène et d'expliquer l'évolution des courbes intensité-potentiel avec la nature du milieu solvant.

Enfin, la préparation au laboratoire et l'analyse de divers sels de Fc<sup>+</sup> et de Fc<sub>2</sub><sup>+</sup> ont permis de prouver l'existence de ces deux formes oxydées, et d'étudier l'influence des solvants organiques sur l'équilibre de dismutation :



le diméthylsulfoxyde s'avérant beaucoup plus « dismutant » que le méthanol.

(Laboratoire de physico-chimie des solutions, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)

30. *Conductivité électrique de verres SiO<sub>2</sub> — Na<sub>2</sub>O et SiO<sub>2</sub> — K<sub>2</sub>O,*  
par D. Ravaine

Pour des verres appartenant au système SiO<sub>2</sub> — Na<sub>2</sub>O et SiO<sub>2</sub> — K<sub>2</sub>O, nous avons représenté dans un plan complexe l'évolution de l'impédance de l'ensemble électrolyte-électrodes, les paramètres variables étant la fréquence (5-500 kHz), la température (150-350 °C) et la composition. L'expression analytique des courbes isothermes a été établie et nous en avons déduit une méthode qui, éliminant la polarisation des électrodes, permet la détermination de la conductivité. Une relation entre celle-ci et la constante diélectrique mesurée à hautes fréquences (1-25 MHz) a été vérifiée. Un modèle électrique est proposé qui met en évidence une

dispersion de la conductivité électrique au sein du matériau et qui donne une interprétation des phénomènes « d'absorption diélectrique ».

(École d'Électrochimie, Domaine Universitaire, 38 Saint-Martin-d'Hères)

31. *Détermination précise des coefficients de diffusion par la mesure de l'impédance d'une cellule à couche mince d'électrolyte,*  
par O. Contamin, E. Levart et D. Schuhmann

A l'aide d'une cellule à couche mince d'électrolyte de construction très précise, on vérifie que la convection naturelle ne perturbe pas la distribution de concentration d'une substance électroactive, lorsque les électrodes sont très rapprochées. La mesure de l'impédance de diffusion de cette cellule dans le domaine des très basses fréquences permet de déterminer le coefficient de diffusion D de la substance électroactive, sans avoir à faire d'hypothèse sur la concentration d'équilibre ni sur l'aire réactionnelle. La détermination de D nécessite seulement la connaissance de l'écartement entre les électrodes et d'une fréquence caractéristique du spectre de l'impédance. Grâce à des montages utilisant les techniques de conversion analogique-numérique, l'impédance opérationnelle ou complexe est mesurée à un pour mille près. Cet ensemble expérimental permet de garantir les valeurs trouvées pour D à quelques pour mille près. On décrit des expériences qui vérifient le modèle de diffusion sans convection et aboutissent à des déterminations précises de D, même en présence d'évolution de la concentration d'équilibre.

(Laboratoire d'électrolyse du C.N.R.S., 92190 Meudon-Bellevue)

32. *Études électrochimiques en milieu fondu de sulfate et vanadate de sodium,*  
par J. Richard et J. Dubois

L'eutectique sulfate de sodium + metavanadate de sodium correspondant à 14 moles pour cent de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (point de fusion 610 °C) a été considéré comme le mélange le plus représentatif des dépôts fondus corrodant les surfaces d'échange à haute température des générateurs de vapeur alimentés en fuel oils lourds à teneurs notables en soufre, vanadium et sodium. Les propriétés électrochimiques de ce milieu à 650 °C ont été étudiées, ainsi que le comportement de divers matériaux métalliques, en relation avec les conditions d'acidité. L'influence de l'atmosphère gazeuse au-dessus du bain fondu (air, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>) et de la présence d'inhibiteurs de corrosion a permis de préciser les conditions de corrodabilité des matériaux.

(E.D.F., Direction des Études et Recherches, 6, quai Watier, 78400 Chatou)

33. *Extension de la théorie des microélectrodes et des dimicroélectrodes,*  
par M. Daquenet

L'auteur reprend les travaux de Hanratty concernant l'équivalence de la microélectrode circulaire de diamètre *d* avec une surface rectangulaire équivalente et calcule les dimensions de cette dernière. Il trouve que la longueur équivalente L dans la direction de l'écoulement est égal à 0,77*d* si la dimension dans la direction perpendiculaire est égale à *d*. Il applique ces résultats à la théorie de la dimicroélectrode et montre que celle-ci peut servir à doser en continu une substance présente dans un fluide en écoulement.

(Laboratoire de cinétique physique et d'électrochimie, Centre Universitaire de Perpignan, 66000 Perpignan)

34. Relation entre les réactions d'échange de proton et les réactions d'échange de l'ion oxyde dans les sels fondus,

par J. Vedel, G. Picard et B. Trémillon

L'importance des réactions d'échange de proton est très grande dans les solvants à température ordinaire. Dans les sels fondus, elle décroît devant celle des réactions d'échange de l'anion  $O^{2-}$ . Ces réactions ont d'ailleurs donné naissance à la notion d'oxoacidité. Cependant, ces deux types de réactions peuvent être combinés, par exemple lorsque l'on considère la réaction de dissolution d'un oxyde MO par un acide HA :



Un tel équilibre montre qu'il existe une relation entre les deux types d'acidité (acidité de Brønsted et oxoacidité).

Pour caractériser cette relation a été définie une fonction, dite fonction d'oxoacidité, qui relie les trois paramètres qui gouvernent ces échanges : l'oxoacidité, l'acidité et la pression partielle de vapeur d'eau en équilibre avec le solvant.

Après avoir défini cette fonction, divers exemples de son utilisation sont donnés, concernant les solubilités des oxydes et les phénomènes d'oxydoréduction, à l'aide d'exemples tirés de déterminations faites au laboratoire dans le domaine des sels fondus.

(E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)

35. Étude par une méthode de triple impulsion galvanostatique de la capacité différentielle d'une interface polarisée,  
par J. Amossé

Cette méthode consiste à superposer une impulsion galvanostatique brève au moment où s'établit le palier de surtension de la double impulsion galvanostatique; elle permet donc de mesurer la capacité différentielle de double couche à l'instant où l'on effectue précisément la lecture de la surtension.

Nous avons étudié la variation de cette capacité en fonction de la tension de l'électrode pour divers systèmes  $[H^+/H(Pt)]$  en particulier (1), d'une part par cette méthode et d'autre part au moyen de la méthode classique de charge en provoquant la modification de tension par une méthode stationnaire (polarisation continue, variation d'activité des espèces électroactives).

Les résultats montrent que l'application de la double impulsion galvanostatique ne modifie pas la structure de la double couche, puisque, contrairement à ce que l'on observe lorsque l'on emploie une méthode de polarisation stationnaire, la variation de la tension appliquée à l'électrode par cette méthode n'entraîne pas de variation de la capacité de double couche de l'électrode.

(1) C.R. Ac. Sc., 1972, 274, 1720-1723.

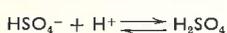
(E.N.S. d'Électrochimie, Domaine Universitaire, 38 Saint-Martin-d'Hères)

36. Les réactions acide-base dans l'hydrogénosulfate de potassium fondu,  
par G. Picard, J. P. Vilaverde, J. Vedel et B. Trémillon

Les propriétés acide-base de l'hydrogénosulfate de potassium fondu sont celles de l'anion hydrogénosulfate  $HSO_4^-$ . Celui-ci est un acide dans la réaction :



et une base dans :



C'est donc un solvant amphiprotique qui peut subir un équilibre d'autoprotolyse pouvant s'écrire schématiquement de la façon suivante :



De plus, l'anion hydrogénosulfate peut se déshydrater selon :



de sorte que pour interpréter les propriétés acide-base dans ce solvant, il est nécessaire de faire intervenir la pression de vapeur d'eau en équilibre avec le solvant.

On montre tout d'abord qu'une électrode d'un verre convenable est **indicateur de l'activité** du proton dans le solvant étudié. **Des déterminations potentiométriques** de la constante d'autoprotolyse à différentes pressions partielles d'eau **ont ensuite permis** de définir les réactions caractéristiques du système du solvant. Enfin, des exemples de variation des propriétés de certains couples redox sont donnés sous forme de diagrammes potentiel-pH.

(E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)

37. Étude théorique d'une électrode tournante à deux anneaux concentriques,  
par J. Margarit et M. Lévy

En nous inspirant de la méthode de simulation discrète de A. J. Bard et K. B. Prater, nous avons calculé le facteur d'efficacité  $N$  d'une électrode à double anneau et l'avons comparé avec les résultats de sa détermination pratique, réalisés par différents chercheurs et par nous-mêmes.

Nous avons simulé ensuite, un courant constant sur l'anneau interne et avons vérifié que le facteur d'efficacité n'est pas altéré dans ce cas-là.

Nous avons enfin appliqué la méthode à la détermination du facteur d'efficacité  $N_K$  dans le cas où l'espèce produite sur l'anneau interne disparaît par réaction chimique suivant un mécanisme d'ordre 1, le cas où cette même espèce subit une réaction de dimérisation.

(Laboratoire d'électrochimie organique, U.S.T.L., place E.-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

38. Emploi de méthodes électrochimiques pour l'étude cinétique de réactions homogènes d'intérêt analytique,

par A.-M. Gary et C.-M. Wolff

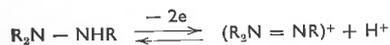
Les méthodes cinétiques appliquées à l'analyse ont pris un essor croissant durant ces dernières années. Les cinétiques de réaction peuvent souvent être suivies par des méthodes électrochimiques. Nous présentons deux exemples de réactions étudiées au laboratoire : a) Catalymétrie : l'ion paratungstate-B catalysant la réaction d'oxydation de l'ion iodure par le bromate a été dosé à des concentrations de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$  mole  $l^{-1}$  en suivant par ampérométrie sur électrode tournante la cinétique de formation de l'iode.

b) Cinétique différentielle : la cinétique de déplacement par  $Pb^{2+}$  de  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$ , préalablement complexés dans leur mélange par le C.D.T.A., a été suivie par polarographie rapide. L'analyse numérique ou analogique de ces deux réactions parallèles du premier ordre fournit les concentrations analytiques en calcium et magnésium.

(Laboratoire d'étude des composés de coordination et des solutions électrolytiques, E.R.A. n° 166, Institut de Chimie, 1, rue Blaise-Pascal, 67 Strasbourg)

39. *Étude de l'addition des cations diazéniums sur les oléfines à l'aide de l'électrode à disque et à anneau, par G. Cauquis, B. Chabaud, M. Genies et B. Sotty*

Les cations diazéniums issus de l'oxydation d'hydrazines selon la réaction



s'additionnent sur diverses oléfines par un processus qui peut être étudié à l'aide de l'électrode à disque et à anneau si l'hydrazine est oxydée sur le disque et le cation réduit sur l'anneau. En présence d'une concentration convenable d'oléfine, le processus est du pseudo-premier ordre et sa simulation digitale peut être réalisée à l'aide d'une technique semblable à celle que Bard (1) a utilisée dans le cas d'une réaction chimique irréversible.

L'enregistrement automatique des courbes représentant la variation du courant d'anneau en fonction de la vitesse de rotation et l'analyse de ces courbes montrent que la réaction chimique doit certainement être considérée ici comme réversible. Une discussion mécanistique et une estimation des constantes cinétiques seront présentées.

(1) R. B. Prater et A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 1970, 117, 207; *idem*, 1970, 117, 335.

(Laboratoire d'électrochimie organique et analytique du Département de recherche fondamentale, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, B.P. 85, Centre de tri 38041, Grenoble Cédex)

40. *Étude potentiométrique des complexes formés par des acides maloniques substitués avec quelques ions métalliques, par E. Roletto*

On a déterminé, par la méthode potentiométrique, les constantes de dissociation des acides butyl-, phényl-, et isopropylmalonique et les constantes de formation des complexes de ces acides avec les ions  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  en solution aqueuse à force ionique constante 0,1 F ( $NaClO_4$ ) et à 25 °C. Les résultats sont comparés avec les données correspondantes qui se rapportent à l'acide malonique, à ses dérivés mono- et dialkylsubstitués et aux acides 1,1-dicarboxyliques dérivés des alcanes.

La comparaison des constantes de formation des complexes avec les ions métalliques, ayant tous un anneau à six membres, met en évidence l'influence exercée par les caractéristiques stériques et conformationnelles des substituants. Particulièrement pour l'acide isopropylmalonique se révèle beaucoup plus stable, en comparaison de l'acide malonique, le complexe avec l'ion  $Cu^{2+}$ .

Au cas des complexes avec  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  on met en évidence l'influence exercée sur la stabilité relative des complexes par la stéréochimie de l'ion métallique.

(Istituto di Analisi Chimica Strumentale, Via Bidone 36, 10125 Torino)

41. *Étude d'une électrode à pâte de carbone chargée de composés électroactifs, par Mme D. Bauer et M. Ph. Gaillochet*

L'électrode à pâte de carbone chargée de composés électroactifs a fait l'objet d'applications diverses : batteries à haute capacité, électrodes indicatrices de concentration d'ions ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $H^+$ , etc...). L'analyse du fonctionnement de telles électrodes conduit

à distinguer deux types de comportements, selon que le liant est un électrolyte ou non.

Dans le cas où le liant est un électrolyte ( $H_2SO_4$ ) nous présentons une étude expérimentale des différents paramètres régissant la réponse de l'électrode : influence de la concentration de l'espèce incluse, influence de la vitesse de balayage des potentiels, influence de la viscosité du liant, etc...

Dans le cas où le liant est non conducteur (nujol, bromonaphtalène), une analyse des résultats publiés montre que l'échange d'électrons se fait à l'interface électrode-solution.

(E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75005 Paris, Laboratoire de chimie analytique générale)

42. *Impédance de l'interface entre deux solutions ioniques non miscibles, par C. Gavach et P. Seta*

On décrit une méthode de mesure, entre 20 et 0,2 KHz, de l'impédance de l'interface entre une solution aqueuse et une solution non miscible avec l'eau (nitrobenzène).

Les résultats obtenus permettent d'obtenir des informations sur la cinétique du transfert d'ions d'un milieu à l'autre, sur la distribution de charges aux limites des phases liquides, ainsi que sur l'adsorption des ions à cette interface.

(Département de physico-chimie colloïdale du C.N.R.S., B.P. 5051, 34033 Montpellier Cédex)

43. *Méthodologie utilisée pour la recherche de couples à haute densité d'énergie et électrolytes organiques, par J. P. Gabano, G. Lehmann et H. Chambon*

Le développement des recherches effectuées sur les générateurs électrochimiques à haute énergie volumique est motivé depuis ces dernières années par les progrès effectués dans la miniaturisation des appareils électroniques.

Pour répondre aux spécifications nécessitées par de telles applications on a mis au point une méthodologie de recherche dont l'utilisation nous a permis de trouver des solutions intéressantes dans quelques cas particuliers. Les spécifications relatives à la source d'énergie nécessaire à l'alimentation des montres électroniques à affichage  $\alpha$  numérique sont prises à titre d'exemple pour illustrer la validité de la méthode.

(S.A.F.T.-Leclanché, B.P. 71, 86009 Poitiers)

44. *Dispositifs de détection coulométrique pour la chromatographie liquide, par J. Devynck, A. Pique et G. Delarue*

Les applications de la chromatographie liquide sous pression aux séparations par échange d'ions ont conduit au développement de détecteurs bien adaptés à ce type de séparations; parmi ceux-ci, les dispositifs électrochimiques s'avèrent particulièrement intéressants. On expose les possibilités d'utilisation de la coulométrie à l'analyse en continu des effluents à la sortie de colonnes chromatographiques et on décrit différents types de détecteurs mis au point au laboratoire.

Les cellules réalisées comportent un compartiment d'électrolyse de faible volume (100 à 300  $\mu$ l) et un dispositif à trois électrodes pour la réalisation de coulométries à potentiel imposé. L'interchangeabilité de certains éléments permet l'adaptation du détecteur à des conditions de concentrations et de débits variés. On décrit avec précision les caractéristiques de ces détecteurs : rendement, reproductibilité, limite de

détection et déformation des pics chromatographiques. On expose quelques applications pratiques.

(Laboratoire de chimie analytique, I.N.S.T.N., B.P. 6, 91190 Gif-sur-Yvette et Laboratoire de chimie analytique et d'électrochimie, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)

45. *Électrolyte à gel ternaire non aqueux pour piles à anode de lithium,*  
par G. Feuillade

On définit les conditions de compatibilité entre constituants (absence d'autodécharge, gélification du système), ainsi que les propriétés électriques, mécaniques et thermiques requises pour la formation d'un électrolyte quasi solide (gel) et son utilisation en pile au lithium. Deux types d'électrolytes sont considérés :

1. Les gels ternaires thermoplastiques principalement basés sur l'utilisation des polyacétals et du polyacrylonitrile. L'élaboration de séparateurs minces à partir de ces matériaux nécessite généralement l'introduction d'un support poreux ou d'une trame.
  2. Les gels thermodurcissables autosupportés, obtenus par réticulation de polyacétals hydroxylés ou de certains polymères fluorés, qui permettent de réaliser au mieux le compromis entre qualité mécanique, conductivité ionique et rétention de solvant.
- Des essais de décharge obtenus sur monopiles Li — CuS ou piles série de 10 V montrent l'intérêt de ces nouveaux éléments solides dans le domaine des applications nécessitant de fortes énergies volumiques ( $\sim 1 \text{ kWh/dm}^3$ ) sous faibles débits ( $< 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ).

(Laboratoires de Marcoussis, Centre de Recherches de la C.G.E., route de Nozay, 91 Marcoussis)

46. *Étude polarographique des tellures,*  
par M. Volaire, O. Vittori et M. Porthault

Les auteurs présentent une étude de  $\text{Te}^{\text{IV}}$  par polarographie à la goutte de mercure en milieu acide ( $\text{HClO}_4$  —  $\text{NaClO}_4$ ) et basique ( $\text{NaOH}$  —  $\text{NaClO}_4$ ). La comparaison des résultats obtenus par polarographie classique, à tension alternative surimposée, et impulsionnelle, permet d'accéder au mécanisme de la réduction. Les interférences de divers éléments susceptibles de former des tellurates insolubles sont également étudiées, ainsi que les limites de sensibilité lors de détection de traces par polarographie impulsionnelle.

(Laboratoire de chimie analytique III, Université Claude-Bernard de Lyon I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne)

47. *Problèmes d'ordre fondamental posés par l'accumulateur Ni — Cd,*  
par J. Leonardi et R. Bonnaterre

La conservation de la charge et la chargeabilité d'un accumulateur Ni — Cd sont liées essentiellement aux réactions électrochimiques qui se produisent à la cathode. L'instabilité des hydroxydes supérieurs de Ni dans les solutions de potasse est l'une des causes de l'autodécharge de l'accumulateur. Cette réaction est d'autant plus marquée que la température est élevée. Une stabilisation de ces hydroxydes doit donc être envisagée : actuellement elle est obtenue par l'addition d'hydroxydes de Co et est satisfaisante à température ambiante.

L'amélioration de la chargeabilité peut être obtenue par une optimisation de l'électrolyte en modifiant la nature du cation. La présence d'ions  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Li}^+$  plus solvatés que l'ion  $\text{K}^+$  permet de repousser vers les potentiels positifs le mur d'oxydation du solvant. Les performances en décharge sont le plus souvent limitées par l'anode. Le grossissement des grains

responsable du « vieillissement » de l'électrode  $\text{Cd/Cd(OH)}_2$  qui passe par l'intermédiaire d'un mécanisme du type dissolution-précipitation (mis en évidence par la technique disque-anneau) n'a pas trouvé, à ce jour, de solution satisfaisante.

(Laboratoire de recherches et d'analyses, S.A.F.T., 111, boulevard A.-Daney, 33300 Bordeaux)

48. *Mise en œuvre des méthodes impulsionnelles galvanostatiques rapides : application à la détermination de  $R_p$  et  $C_d$  pour le système  $\text{H}^+/\text{H(Pt)}$ ,*  
par R. Durand

On étudie les caractéristiques du circuit électrique et on détermine l'aire de la micro-électrode de travail, en vue de la détermination de  $R_p$  et  $C_d$  moins de 100 ns après le début de la polarisation, au moyen des méthodes d'impulsions galvanostatiques (simple impulsion, double impulsion, charge rapide-décharge). En l'absence de correction de chute ohmique, la lecture est possible au bout de 10 à 20 ns en méthode de simple impulsion, au bout de 50 ns environ pour celle de double impulsion; pour cette dernière, la préimpulsion peut ne pas être parfaitement galvanostatique, ce qui permet d'obtenir des surtensions très élevées, si on le désire. On décrit ensuite les résultats obtenus dans ces conditions de mesure pour le cas de la décharge de l'hydrogène sur la platine, à partir de solutions acides; en particulier on examine l'influence de différents facteurs (concentration en acide, nature de l'anion, pression d'hydrogène) sur les paramètres  $R_p$  et  $C_d$ .

(E.N.S. d'Électrochimie, Domaine Universitaire, 38 Saint-Martin-d'Hères)

49. *Propriétés électrochimiques de composés moléculaires et macromoléculaires insolubles en milieu aqueux,*  
par R. Vallot, J. Gal et L. T. Yu

On décrira une technique expérimentale permettant de mettre en évidence, par voie électrochimique, les propriétés rédox à l'état solide de composés organiques pulvérulents insolubles dans l'eau.

La mise en œuvre de cette technique consiste à compacter le matériau sous forme d'électrode poreuse et d'utiliser celle-ci comme électrode de travail dans un montage électro-chimique classique à trois électrodes.

On présentera les résultats d'études sur les propriétés électrochimiques, en milieu aqueux, de composés macromoléculaires semi-conducteurs électroniques insolubles, tels que les polyaniline, polypyrrrole, polymères sulfurés conjugués, polyacène quinone.

Ces composés présentent des propriétés d'oxydation et de réduction, le plus souvent réversibles, à des potentiels situés, selon les polymères, entre 0,06 et 0,60 V/E.N.H. à pH 0, les capacités rédox pouvant atteindre 300 coulombs par gramme de matériau.

On discutera les diagrammes potentiel pH qui ont pu être obtenus.

50. *Activité électrocatalytique du noir de platine. Étude de l'effet de courants modulés,*  
par P. Florequin et X. de Hemptinne

L'activité d'une surface de platine spongieux pour l'électroréduction des cétones (acétone, butanone) de même que la sélectivité du chemin de réaction (production d'alcanes ou alcools) dépendent de son histoire. Le traitement anodique d'une électrode usée en régénère l'activité initiale. Plus l'électrode est active, plus la production d'alcanes est prédominante. La vitesse

de dégradation de l'activité et de la sélectivité en cours d'électroréduction est d'autant plus grande que leurs valeurs initiales étaient plus importantes.

Au contraire, l'étude de l'effet de courants pulsés a montré que l'activité et la sélectivité de l'électrode pouvaient être augmentées encore et être maintenues à leur taux élevé par application d'impulsions anodiques de brève durée. Sans être très critiques, les conditions optimales sont une fréquence de pulsation de 0,05 Hz, le pic anodique, d'une amplitude de 1 V durant environ 1 s.

(Duivenstraat, 60, B-3045 Blanden, Belgique)

51. *Étude de la réduction électrochimique des immunoglobulines  $\gamma_G$  humaines,*  
par C. Caullet

Le mécanisme de la réduction électrochimique des ponts disulfures des Ig b humaines sur électrode de mercure a été étudiée en détail. Le nombre et la position des ponts disulfures réduits ont été déterminés pour chaque sous-classe d'Ig b.

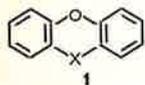
Cette étude a montré que la réduction faisait intervenir une étape cinétique en phase hétérogène (solution-mercure), et que seuls les ponts disulfures de la région charnière de la molécule d'immunoglobuline sont impliqués dans la réduction.

Cette méthode de réduction permet donc un marquage sélectif de la région charnière des Ig b. L'alkylation des thiols formés par l'acide isobacétique marqué au  $^{14}C$  étant particulièrement intéressantes pour les études de séquences.

(Institut de Chimie, B.P. 8, Mont-Saint-Aignan)

52. *L'oxydation électrochimique de la phénoxtellurine et les associations formées par son radical cation,*  
par G. Cauquis et M. Maurey-Mey

Nous avons précédemment discuté [(1), (2) et Jeo 1972] les propriétés électrochimiques que présentent en milieu organique et hydro-organique la phénoxathine **1** (X = S) et la phénoxséline **1** (X = Se), symbolisées toutes deux par P. Nous avons montré en particulier que si le radical cation  $P^{\bullet+}$  issu de



l'oxydation monoélectrique de la première réagit avec l'eau pour donner le sulfoxyde PO, le radical  $P^{\bullet+}$  issu de la seconde présente par contre deux modes d'évolution, la formation de l'oxyde PO se trouvant en compétition avec celle d'un dimère  $(P^{\bullet+})_2$ .

Le remplacement du sélénium par le tellure accentue encore cette tendance aux associations. C'est ainsi que la phénoxtellurine **1** (X = Te) s'oxyde également dans une première étape monoélectronique en un radical cation mais que celui-ci fournit non seulement un dimère du type  $(P^{\bullet+})_2$  mais aussi une association trimère renfermant une molécule de phénoxtellurine et qui peut être isolée sous la forme de sel cristallisé  $[(P^{\bullet+})_2P](A^-)_2$ ,  $A^-$  étant l'anion de l'électrolyte indifférent. L'influence qu'a l'existence de cette association sur les propriétés électrochimiques de la phénoxtellurine et sur le comportement des solutions du radical  $P^{\bullet+}$  sera discutée.

Il est à noter qu'en 1926, Drew (3) a isolé des solutions sulfuriques de phénoxtellurine, après dilution par l'eau, un sel complexe auquel il a attribué une structure qui ne peut plus être retenue de nos jours mais dont l'analyse centésimale correspond à la formule  $[(P^{\bullet+})_2P](HSO_4^-)_2$ . Bien qu'il ne l'ait pas reconnu comme tel, cet auteur

serait donc le premier à avoir isolé le sel d'un cation trimère qui, à notre connaissance, est actuellement le seul de son espèce. Ce type de cation est évidemment à rapprocher de certains anions complexes trimères tels que ceux que fournit le tétracyanoquinodiméthane (4).

(1) C. Barry, G. Cauquis et M. Maurey, *Bull. Soc. Chim.*, 1966, p. 2510.

(2) G. Cauquis et M. Maurey-Mey, *Bull. Soc. Chim.*, 1973, p. 291.

(3) H. D. K. Drew, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 3054 et 1928, p. 506.

(4) L. R. Melby et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, 84, 3374.

(Laboratoire d'électrochimie organique et analytique du Département de recherche fondamentale, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, B.P. 85, Centre de tri 38041, Grenoble Cédex)

53. *Étude électrochimique de complexes alkylés de cobalt en milieu non aqueux,*  
par D. Lexa, M. Momenteau et M. Reix

Dans le but d'étudier les mécanismes de formation et de rupture des liaisons cobalt-carbone similaires à celles observées avec le coenzyme B 12, des dérivés alkylés de porphyrines de cobalt (cobalt deuterio IX diméthylester et cobalt tétraphénylporphine) ont été préparés par électrolyse et isolés. L'étude par polarographie de ces composés montre qu'ils sont réductibles en une seule étape réversible, biélectronique, dont les potentiels de demi-palier déplacés vers des valeurs très cathodiques sont comparables à ceux des dérivés alkylés de la vitamine B 12. L'effet de coordination supplémentaire par le 5,6-diméthylbenzimidazole se manifeste par un contrôle cinétique de la vague de réduction. Ces résultats sont complétés par l'étude d'un modèle hexacoordiné le bis(histidine diméthylester) deuterio IX cobalt III. Les implications biologiques de ces résultats sont rapidement discutées.

(Laboratoire de biophysique, 61, rue Buffon, 75005 Paris)

54. *Nouvelles données concernant l'adsorption de l'hydrogène sur des électrodes de platine,*  
par M. Bonnemay, G. Bronoel et J. C. Pesant

L'oxydation de l'hydrogène est une des réactions qui a suscité le plus grand nombre de travaux. Plusieurs mécanismes réactionnels sont maintenant classiques; cependant des études récentes visant à mieux analyser le rôle de la structure électronique du solide remettent en questions des données qui paraissaient naguère encore bien établies. Durant ces dernières années, nous avons tenté d'appliquer à des métaux tels que le platine, le concept d'orbitales atomiques constituant les sites actifs, concepts qui ont été appliqués avec succès à l'étude des processus électrocatalytiques sur les chélates. Il s'avère que ces modèles permettent de rendre compte d'un certain nombre de résultats expérimentaux jusqu'alors difficiles à interpréter. Notamment, on a mis en évidence sur le platine l'importance d'états chimisorbés de nature moléculaire dont la formation constitue l'étape limite dans la chaîne réactionnelle.

(Laboratoire d'électrolyse, C.N.R.S., Bellevue, France)

55. *Oxydation électrochimique de composés modèles du NADH en solution aqueuse,*  
par P. Leduc et D. Thevenot

Afin d'étudier le rôle biologique du nicotinamide-adénine dinucléotide réduit (NADH), coenzyme le plus

réducteur de la chaîne de transfert d'électrons, nous avons effectué la synthèse de composés modèles, le N<sub>1</sub> propyl- et le N<sub>1</sub> benzyl-1,4 dihydronicotinamide puis étudié leurs propriétés électrochimiques en solution aqueuse.

Ces composés présentent, en voltamétrie sur électrode à disque de platine tournant, une seule vague d'oxydation à deux électrons, indépendante du pH dans le domaine 7-13; le potentiel de demi-vague correspondant a la valeur :

$$E_{1/2} = 0,66 \pm 0,02 \text{ V/ENH.}$$

L'oxydation électrochimique à potentiel contrôlé de ces modèles du NADH conduit aux modèles correspondants du NAD<sup>+</sup>. L'oxydation chimique en NAD<sup>+</sup> a également lieu, de manière totale, quand on utilise comme oxydant le ferricyanure — dont le potentiel normal est pourtant inférieur au potentiel de demi-vague indiqué plus haut. Cette observation nous a conduit à étudier le comportement électrochimique des couples « modèles de NAD<sup>+</sup>/modèles de NADH » en présence de médiateurs rédox ayant des potentiels normaux encore plus faibles que le ferricyanure.

*(Laboratoire d'énergétique biochimique, Université Paris Val-de-Marne, avenue du Général-de-Gaulle, 94000 Créteil)*

#### 56. Réduction électrochimique de pyrazines, par J. Armand, K. Chekir et P. Souchay

En milieu hydroorganique alcalin la réduction électrochimique des pyrazines étudiées [diphényl-2,3, di(pyridyl-2')-2,3, diphényl-2,5, di(pyridyl-2'), 2,5, tetraméthyl, tetra(pyridyl-2')] fournit un dérivé dihydro-1,4 qui se transpose en une autre dihydropyrazine. La réduction de cette dernière conduit à une tétrahydropyrazine qui se transpose le plus souvent en une tétrahydropyrazine isomère; celle-ci est électroréductible en pipérazine. L'étude du mécanisme de réduction a été rendue difficile par suite de l'instabilité et de l'oxydabilité de la plupart des pyrazines partiellement réduites. Cependant dans quelques cas nous avons pu préparer des dérivés dihydro et tetrahydrogénés intermédiaires.

*(Université de Paris VI, Laboratoire de chimie IV, 8, rue Cuvier, 75005 Paris)*

#### 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.*

#### Résumés des communications

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

La mesure des intensités observées sur les spectres de spectroscopie photoélectronique X permet d'évaluer les teneurs des divers éléments présents à la surface d'un échantillon. Afin de tenir compte de l'effet de la contamination, et de l'effet de matrice, ces teneurs sont rapportées à l'un des éléments. Les valeurs obtenues

sont d'autant plus proches de la réalité que les énergies cinétiques des électrons mis en jeu sont plus voisines : l'influence de la contamination d'une part, et l'épaisseur de matière concernée, d'autre part, sont alors identiques pour ces différents éléments. Des coefficients d'intensité ont pu être déterminés pour une série de verres à base de silice. A partir de ces coefficients, il est possible de calculer, avec une précision de l'ordre de 10 %, les compositions en Na, Ca, Al et B, rapportées au Si : on a pu suivre l'évolution de la surface de ces verres après divers traitements : des mesures après attaque par l'eau et par différents solvants montrent des variations très importantes de la composition superficielle. Par exemple, pour un verre sodocalcique, un séjour de 20 heures dans l'eau bidistillée à 100 °C entraîne pratiquement la disparition du sodium; ceci est en accord avec le mode de destruction des verres par l'eau, généralement admis. De même, le traitement par l'acétone ou l'hexaméthapol se traduit par la diminution de la teneur en sodium; le tétrachlorure de carbone semble, en revanche, avoir une action beaucoup plus faible. Les résultats obtenus après traitement thermique, de même que ceux qui sont relatifs à différents conditionnements des verres, seront comparés et discutés.

(I.R.C.H.A. et C.N.R.S.)

3. *Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons (E.S.C.A.) des groupements oxygénés de surface du carbolac,*  
par MM. C. Legras, A. Medete, Mme C. André et M. D. Courteix

La présence de diverses fonctions oxygénées (carboxylique, phénolique, quinonique, etc...), à la surface d'un noir de carbone comme le Carbolac 1 fait apparaître dans le spectre de photoélectron de ce matériau un multiplet complexe pour le pic 1s de l'oxygène.

L'identification des composantes de ce pic a pu être établie grâce, non seulement aux données de la littérature, mais également à partir de l'estimation quantitative de ces fonctions par voie chimique.

La corrélation ainsi obtenue a été confirmée en suivant l'évolution de la forme et de la position du pic oxygène 1s du spectre E.S.C.A. et parallèlement le dosage des groupements oxygénés en fonction de divers traitements thermo-chimiques du Carbolac 1.

Il apparaît, à la suite de ces expériences, que l'on peut attribuer :

aux liaisons du type  $\text{>C-OH}$  des groupements carboxyliques et phénoliques, la composante du pic 1s de l'oxygène située vers les faibles énergies de liaison

aux liaisons du type  $\text{>C=O}$  des groupements carboxyliques et quinoniques, la composante du pic 1s de l'oxygène située vers les fortes énergies de liaison.

Un essai d'interprétation est également donné en ce qui concerne la position et la forme du pic 1s du carbone.

(Alsthom, Direction des recherches, 9, rue Ampère, 91301 Massy)

5. *Analyse semi-quantitative des surfaces et l'effet de la liaison chimique sur les énergies d'ionisation dans les solides,*  
par M. C. K. Jørgensen

Les signaux dans les spectres photo-électroniques des solides surgissent sur un fond ondulante avec une intensité intégrée cent fois plus forte. Même si les 20 Å

les plus extérieurs de l'échantillon ne pèsent qu'un microgramme, il est difficile de détecter moins 1 à 2 % d'un élément même dans les conditions favorables. Les signaux de chaque sous-couche (caractérisée par les nombres quantiques  $n, l$  et  $j$ ) ont des intensités relatives (1) qui varient avec un facteur au moins 1 000 quand on utilise les photons 1 486 eV d'une anticathode d'aluminium. Dans quelques cas, ces intensités diffèrent d'un facteur 2 en utilisant les photons 1 253 eV venant de magnésium. On ne peut pas espérer déterminer la concentration superficielle d'un élément mieux qu'avec une précision de 20 %. Plusieurs auteurs ont étudié l'oxydation des métaux. Nous avons mesuré l'adsorption de l'iode et des molécules organiques contenant les halogènes sur l'or et le mercure, ainsi que l'adsorption d'ions alcalins et ammonium sur les phosphates acides de zirconium, hafnium et thorium (2).

Pourtant, nous pensons que les renseignements sur la liaison chimique ont été beaucoup plus précieux et inattendus que les applications analytiques. Les déplacements chimiques  $dI$  de l'énergie d'ionisation  $I$  des couches intérieures atteignent 12 eV dans les éléments (comme l'azote, le soufre et le chlore) dont l'état d'oxydation (3) varie de huit unités. Les mêmes  $dI$  se trouvent (4) chez le cérium (III) et (IV), l'euporium (II) et (III) et le terbium (III) et (IV) tandis que pour les groupes 3d, 4p, 4d, 5p, 5d, 6p et 5f,  $dI$  est beaucoup plus modéré. La conclusion principale de notre étude (5) de 600 composés contenant 77 éléments est que  $dI$  pour le même état d'oxydation varie de 2 à 8 eV et dépend fortement de l'électronégativité des atomes voisins. Dans la plupart des complexes de cobalt (III) comparés avec Co (II), dans  $Tl_2O_3$  comparé avec thallium (I) et  $PbO_2$  comparé avec le plomb (II),  $I$  est plus faible pour l'état d'oxydation supérieur. Les contributions majeures à  $dI$  sont une variation du potentiel Hartree avec la charge fractionnaire de l'atome considéré, du potentiel de Madelung dans les composés électrovalents (3, 6), et la relaxation électronique des atomes voisins (7).

La région de valence ( $I$  inférieure à 50 eV) montre les orbitales moléculaires délocalisées dans les échantillons gazeux (qui sont souvent bombardés par les photons 21,2 ou 40,8 eV). La résolution (autour de 1 eV) est, de loin, moins bonne dans les solides, et la variation d'intensités dramatique. Pourtant, la détermination de  $I$  pour les couches  $d$  et  $f$  partiellement remplies dans les groupes de transition (8) entre 6 et 25 eV (dans  $TbO_2$ ) a bouleversé la théorie du champ des ligandes (6) et rendu intenable l'extrapolation des modèles (comme ceux de Hückel, Wolfsberg et Helmholz) de molécules fortement hétéropolaires quand  $I$  est beaucoup plus grande que l'affinité électronique. On a aussi expliqué la distribution des signaux multiples (9) quand une couche 4f partiellement remplie perd un électron. La spectrométrie des photo-électrons a éclairé beaucoup d'aspects de la mécanique ondulatoire. Pour les chimistes, il est curieux que les couches intérieures ne soient pas du tout hors de l'influence chimique, 5 eV correspond aux énergies de dissociation des liaisons simples les plus fortes.

(1) C. K. Jørgensen et H. Berthou, *Discuss. Faraday Soc.*, 1973, **54**, 269.

(2) C. K. Jørgensen, L. Balsenc et H. Berthou, *Chimia*, 1973, **27**, 384.

(3) C. K. Jørgensen, *Oxidation Numbers and Oxidation States*. Springer, Berlin, 1969.

(4) C. K. Jørgensen, *Structure and Bonding*, 1973, **13**, 199.

(5) C. K. Jørgensen et H. Berthou, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selskab*, 1972, **38**, 15.

- (6) C. K. Jørgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1971.  
 (7) C. K. Jørgensen, *Advances Quantum Chem.*, 1973, **8**.  
 (8) C. K. Jørgensen, *Chimia*, 1973, **27**, 203.  
 (9) P. A. Cox, Y. Baer et C. K. Jørgensen, *Chem. Phys. Letters*, sous presse.

(Département de chimie physique, Université de Genève, CH 1211 Genève 4).

6. *La spectroscopie photo-électronique-U.V. (P.E.S.O.S.) en chimie organique,*  
 par M. G. Mouvier

Les caractères particuliers de la spectroscopie photoélectronique U.V. (P.E.S.O.S.) par rapport à ceux de la spectroscopie photoélectronique-X ou E.S.C.A. (P.E.S.I.S.) seront tout d'abord exposés ; les appareils utilisés par les 2 techniques sont tout à fait semblables à l'exception de la source d'énergie : ce sont des photons produits, le plus souvent, par la déexcitation de la raie de résonance de l'hélium (He I) dont l'énergie est faible (21,217 eV). Les autres différences mineures seront évoquées.

Une source peu énergétique permet d'arracher des électrons peu liés (électrons dits de valence, appartenant aux diverses orbitales moléculaires) et de mesurer, avec une grande précision (10 meV) leur énergie de liaison.

La P.E.S.-U.V. est donc essentiellement une méthode d'investigation des molécules organiques, permettant d'accéder à divers paramètres moléculaires intéressant les organiciens : P.I., fréquences de vibration des ions, etc... En revanche, elle ne permet pas, bien sûr d'atteindre les électrons internes. C'est donc une méthode complémentaire à l'E.S.C.A.-K.

Des exemples caractéristiques d'utilisation, et les résultats les plus spectaculaires relevés dans la littérature, montreront ce qu'on peut attendre de cette méthode et comment les travaux en P.E.S.-U.V. peuvent s'articuler — dans certains cas — avec ceux entrepris en E.S.C.A.-X.

Enfin, nous exposerons quelques-uns des résultats obtenus dans notre laboratoire, qui constituent un exemple typique d'étude des électrons externes : nous avons mesuré les 1<sup>er</sup>, 2<sup>e</sup> et parfois 3<sup>e</sup> P.I. de composés aliphatiques comportant des sites riches en électrons (double ou triple liaisons et doublets libres d'hétéroatome) : alcènes, alcynes, cétones et aldéhydes aliphatiques.

Une étude systématique portant sur une vaste population (plus de 120 composés étudiés) a permis de mettre en évidence les effets de structure dus aux substituants alcoyles sur les 3 sites réactionnels suivants : une liaison  $\pi$ , deux liaisons  $\pi$ , une liaison C = O ; et de déterminer quantitativement l'influence respective des principaux effets de structure : degré de substitution, effet inducteur des substituants, nombre de liaisons C—C et C—H (donc nombre d'électrons) présents dans chaque substituant et intervention de liaisons « à travers l'espace » entre différents sites d'une même molécule.

(Laboratoire de physico-chimie instrumentale de l'Université de Paris VII, 2, place Jussieu, Paris 5<sup>e</sup>)

7. *Déplacements chimiques de l'étain 119 en E.S.C.A., en R.M.N. et en spectroscopie Mössbauer,*  
 par M. J.-C. Maire et Mme Y. Limousin

L'expression « déplacement chimique » est utilisée à la fois, en R.M.N., en spectroscopie Mössbauer et en E.S.C.A. Bien que les grandeurs correspondantes soient expérimentalement très différentes, des corrélations

empiriques ont été trouvées dans de courtes séries homogènes.

Le cas de l'étain 119 est particulièrement favorable, puisque les trois paramètres peuvent être aisément mesurés. Il s'avère que dans les dérivés du type  $\text{Et}_2\text{SnX}_2$  où X = F, Cl, Br, I, quand l'énergie de liaison des électrons 3d ou 3p de l'atome d'étain est grande, l'atome est déblindé en R.M.N. ( $\sigma$  diminue), tandis que le signal de résonance en spectroscopie Mössbauer correspond à une énergie plus forte ( $\delta$  diminue). On peut en conclure que la variation de ces trois paramètres est déterminée principalement par le facteur qui leur est commun à savoir la distribution électronique.

(Faculté des Sciences de Marseille-Saint-Jérôme)

**Journée du vendredi 7 décembre 1973**

Cette Journée aura lieu, à partir de 9 heures, dans la Salle de conférences du C.N.R.S., 15, quai A.-France, Paris (7<sup>e</sup>).

Sur le thème *Modèles reliant les propriétés microscopiques et structurales aux propriétés physiques*, les communications suivantes seront présentées :

(1) J. Suchet (Laboratoire de chimie structurale, associé au C.N.R.S., Université René-Descartes, 4, avenue de l'Observatoire, Paris) :

*De quels modèles les chimistes ont-ils besoin ?*

(2) C. Flytzanis (Laboratoire d'optique quantique du C.N.R.S., Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay) :

*Description et classification diélectrique des structures cristallines covalentes.*

(3) K. Hübner (Sektion Physik, Karl-Marx-Universität, Leipzig, R.D.A.) (titre non communiqué).

(4) D. Chemla, R. Begley et R. Byer (Microwave Laboratory, Stanford University, États-Unis, et C.N.E.T., Bagneux) :

*Calcul de susceptibilités du troisième ordre à l'aide du modèle de la charge de liaison.*

(5) E. Mooser (Laboratoire de physique appliquée, École Polytechnique Fédérale, Lausanne, Suisse) :

*Densité électronique dans des structures en couche et en chaîne.*

(6) A. Casalot (Laboratoire de physicochimie des matériaux, Université de Provence, Marseille) :

*Quelques exemples d'application du modèle de Goodenough.*

... ainsi que d'autres exposés en préparation.

**Section de Mulhouse**

**Séance du vendredi 16 novembre 1973**

Au cours de cette séance qui se tiendra, à 17 h 30, dans l'amphithéâtre de l'École Supérieure de Chimie, 3, rue Alfred-Werner, les communications suivantes seront présentées :

*Modification de la surface des fibres de carbone par des copolymères alternés et des copolymères à séquences,*  
 par MM. M. Bourdeaux et G. Riess

L'amélioration des propriétés mécaniques de matériaux composites fibres de carbone-résine peut être obtenue par modification de la liaison fibre-matrice.

Cette modification peut s'effectuer par fixation sur la fibre de carbone d'un polymère compatible avec la résine. Les copolymères alternés styrène anhydrides maléiques, compatibles avec les résines polyesters, polyimides et époxy s'adsorbent sur la fibre de carbone oxydée par interaction ionique du type dipole-dipole. Un tel traitement de la fibre permet d'augmenter la résistance au cisaillement des composites de  $5,6 \pm 0,3$  kg/mm<sup>2</sup> à 8-9 kg/mm<sup>2</sup>.

L'enduction de la fibre par un copolymère séquencé du type A — B où A est une séquence élastomère et B une séquence compatible avec la résine permet d'améliorer conjointement la résistance au cisaillement et la résistance au choc des composites.

*(Laboratoire de chimie macromoléculaire « Plastiques », École Supérieure de Chimie, 3, rue Alfred-Werner, 68200 Mulhouse)*

**Complexes vermiculite-sels minéraux : préparation et structure,**

par MM. O. Guigue, B. Siffert et R. Wey

Des complexes vermiculite-sels minéraux ont été préparés par précipitation dans l'espace interfeuille de la phyllite. Deux sels ont été plus spécialement étudiés : le sulfure de cadmium et le chromate de plomb.

Le minéral contenant les cations Cd<sup>++</sup> ou Pb<sup>++</sup> est traité, soit par une solution saturée en hydrogène sulfuré, soit par une solution molaire de chromate de sodium. La quantité de sel incorporé varie avec le nombre de précipitations successives.

L'étude radiocristallographique R.X. des produits montre que les cristaux des sels incorporés s'orientent suivant le plan des feuillets phylliteux.

*(Centre de recherche sur la physico-chimie des surfaces solides, 24, avenue du Président-Kennedy, 68200 Mulhouse)*

**Microanalyse de l'oxygène dans le sodium par distillation sous vide,**

par M. J.-F. Sadoch, Mme E. Chantreaux, MM. G. Tinelli et A. Hatterer

Dans des conditions de température et de pression déterminées par le calcul et par l'expérience, la distillation sépare le sodium volatil d'un résidu de composition complexe : métaux non volatils et combinaisons diverses (avec O, C, S, N, X, P).

L'oxygène étant la principale impureté, sa teneur est déterminée en considérant le sodium résiduel combiné sous forme Na<sub>2</sub>O.

L'alambic utilisé est entièrement en acier inoxydable. Il présente diverses solutions technologiques originales et permet le traitement de 12 creusets contenant du sodium de même origine ou non.

Les pollutions lors du transfert et de l'échantillonnage du sodium sont limitées par le couplage à l'alambic d'un dispositif permettant de travailler sous 10<sup>-5</sup> à 10<sup>-6</sup> torr.

L'appareillage permet plusieurs analyses simultanées, les teneurs déterminées allant de 5 à 20 µgO/gNa avec une précision de 10 % et un blanc moyen de 1 µgO/gNa.

La comparaison d'analyses effectuées sur des échantillons de même origine par d'autres méthodes (amalgamation, activation) démontre une bonne concordance des résultats.

*(Laboratoire de chimie minérale appliquée, École Supérieure de Chimie, 3, rue Alfred-Werner, 68200 Mulhouse)*

## Section de Reims

Séance du mercredi 21 novembre 1973

Le Professeur V. Prelog (Institut Polytechnique Fédéral de Zurich) présentera, à 16 heures, dans

l'amphithéâtre de pharmacie de la Faculté de Pharmacie, la conférence suivante :

**Structure and properties of boromycin and its degradation products.**

Boromycin, C<sub>45</sub>H<sub>74</sub>BNO<sub>15</sub>, is a unique boron containing antibiotic from cultures of a Streptomyces strain. Constitution, relative and absolute configuration of boromycin and its degradation products have been determined by a combination of chemical and spectroscopic methods with X-ray analysis.

The anion of des-valino-boromycin, C<sub>40</sub>H<sub>64</sub>BO<sub>14</sub>, and the des-valino-des-boro-boromycin, C<sub>40</sub>H<sub>68</sub>O<sub>14</sub>, possess interesting stable secondary structures which have been studied by X-ray analysis and n.m.r. spectroscopy. They are concave molecules with chiral clefts resembling active sites of enzymes.

## Communiqués S.C.F.

### Division de chimie analytique

#### Application des enzymes à la chimie analytique

La Division de chimie analytique organisera, au mois d'Avril 1974, une journée d'étude consacrée à l'application des enzymes à la chimie analytique. La date et le lieu seront précisés ultérieurement.

Les possibilités d'emploi des enzymes en chimie analytique sont très importantes. Ils sont spécifiques et permettent la détermination de très faibles quantités de matière : des quantités aussi faibles que 10<sup>-10</sup> g ont pu être dosées. Ils couvrent tant le domaine de la biochimie que celui de la chimie minérale. Ils peuvent être maintenant obtenus, sous forme purifiée, à des prix acceptables. C'est pourquoi la Division de Chimie Analytique de la Société Chimique de France propose de consacrer une journée à l'étude de leurs applications à l'analyse. Celle-ci se veut essentiellement informative des possibilités offertes. Tous ceux qui sont susceptibles de participer à cette réunion par une communication sont priés d'envoyer un résumé, avant le 1<sup>er</sup> décembre 1973 à M. Jacques Vedel, Laboratoire de chimie analytique, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cédex 05.

#### Groupe de thermodynamique expérimentale

La Division de chimie analytique de la Société Chimique de Belgique organise à la Faculté Polytechnique de Mons, le 28 novembre 1973, une journée consacrée aux méthodes thermiques d'analyse appliquées à la chimie inorganique. Pour tout renseignement s'adresser à M. C. Vandael, Chimie appliquée analytique et industrielle, 9, rue de Houdain, 7000 Mons, Belgique.

#### 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.

### **Demandes et offres diverses**

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<sup>e</sup> 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.

A vendre :

Une lampe à vapeur de mercure haute pression Philips SP 500, avec bloc de refroidissement, ballast,

le tout neuf. Écrire à Soc. Chimique n° 185.

Recherchons un broyeur à jarres en porcelaine ou en acier inoxydable, d'une capacité de 200 à 450 litres, en parfait état de marche. Écrire Soc. Chimique n° 186.

Doct. ès Sciences, 30 ans, chim. org. : synthèse et mécanisme de réaction, certificat chim. thérapeutique, stage postdoctoral, cherche sit. Écrire Soc. Chimique n° 187.

A vendre :

Helvetica Chimica Acta 1963 à 1973 (reliés jusqu'en 1970). Collection of Czechoslovak Chemical Communications 1963 à 1973 (reliés jusqu'en 1970). Écrire Soc. Chimique n° 188.

L'université de Namur (Belgique) serait désireuse d'acquérir les revues suivantes :

1. Chemical Abstracts : Tables décennales après 1947, années 1940 à 1950 et index, l'année 1965 et index.

2. Les périodiques suivants : Angewante chemie ; Chemische Berichte ; Helvetica chimica Acta ; Journal of organic chemistry ;

Tetrahedron Letters, années 1960 à 1970 comprises ; Tétraedron ; Journal of chemical society London, années 1960 à 1971 comprises ; Annalen der Chemie. Les revues suivantes : Houben Weyl ; Synthetic methods in organic chemistry (Theileiner) ; Les offres pour tout ou partie de chaque collection. Écrire à M. A. Krief, Université de Namur, rue de Bruxelles 61, B. 5000 Namur (Belgique).

La Préfecture des Hauts-de-Seine (Service des Établissements Classés) recherche 5 Techniciens Chimistes 2B, Niveau B.T.S. ou I.U.T. (indice nouveau de début 237). S'adresser à M. Cheneau, Préfecture des Hauts-de-Seine, après en avoir parlé pour les questions techniques à M. Resplandy, Sous-Directeur au Muséum et Inspecteur Général Adjoint des Ét. Classés. Tél. : 331.20.44.

Docteur 3<sup>e</sup> cycle (Chimie Organique) 29 ans, Anglais courant, possédant première expér. indus. recherche responsabilité domaine « Recherche et développement ». Écrire : Tailliez Bernard, 61 bis, rue Brancion, 75015 Paris ou tél. 250.46.35.

# Bulletin de la Société Chimique de France

## Septembre-Octobre 1973

### SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

#### CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

COTTON (F. A.). Métaux carbonyles stéréochimiquement non rigides .....	2587		
ZABORENKO (K. B.). Étude des transformations des solides à l'aide de la méthode de l'émanation .....	2581		
BACHELIER (J.), HERVIEU (M.) et QUEMENEUR (E.). Contribution à l'étude du composé $Pd_{2-\alpha}M_2O_{7-9}$ (M = Nb, Ti) de type pyrochlore .....	2593	LIEGEOIS (C.). Polarographie comparée du fer et du titane en présence de mannitol. Dosage du titane en présence de fer dans les solutions de pH basique. Note de laboratoire .....	2661
BLEJEAN (C.) et CHENOT (J.-L.). Étude physicochimique de complexes du nickel II contenant l'ion xanthate .....	2617	LOPITAUX (J.), FOCT (J.), TELLIER (J.-C.) et LEBGLET (M.). Système $CuFe_2O_4 - Li_{0,5}O_4$ . Relation entre le diagramme de phases et la distribution cationique .....	2624
BORDIER (E.). Oxydation du cyclohexène en phase par l'oxygène moléculaire et catalysée par les sels de cobalt. I. — Cinétique initiale .....	2621	PAJONK (G.) et TEICHNER (S. J.). Comparaison de l'activité dans l'hydrogénation de l'éthylène des catalyseurs platine-alumine calcinés ou non .....	2650
CHATELUT (F.) et EYRAUD (C.). Réaction du fluor sur les solutions de chlorure alcalino-terreux. Préparation des fluorures (Ca, Mg, Sr) et de l'hydrogénéofluorure de baryum .....	2646	RIVENQ (F.). Ébulliométrie des mélanges toluène-furfural. (Note de laboratoire) .....	2645
DENEUX (M.), AKHREM (I. C.), AVETISSIAN (D. V.), MYSSOFF (E. I.) et VOL'PIN (M. E.). Réactions des trialkylsilanes catalysées par l'ion fluorure .....	2638	SARCHET (C.), LOISELEUR (H.) et THOMAS-DAVID (G.). Étude à l'état cristallisé de chélates du cuivre (II) formés avec l'acide pyridine-2,6 dicarboxylique. Obtention, caractéristiques et comparaison des structures moléculaires du chélate acide et des chélates 1 : 1 .....	2657
DERVIN (J.), FAUCHERRE (J.), HERPIN (P.) et VOLIOTIS (S.). Étude des carbonates complexes de thorium et de cérium. I. — Domaines d'existence, préparation et données cristallographiques des composés solides .....	2634	SIEPRAWSKI (M.) et COHEN-ADAD (R.). Le système ternaire $N_2H_4 - NH_3 - H_2O$ . Étude à basse température .....	2630
DONNET (J. B.) et MULLER (F.). Propriétés physico-chimiques superficielles des oxydes de titane. I. — Dosage et répartition des atomes d'éléments étrangers dans les cristaux d'oxyde de titane pigmentaire .....	2602	TRAYNARD (P.), MASSON (J.) et DELMON (B.). Influence de la valence et du rayon ionique des additifs sur la structure et l'activité déshydrogénante du système $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ (à 7,5 % mol. $Cr_2O_3$ ). I. — Structure et activité catalytique .....	2652
DONNET (J. B.) et MULLER (F.). Propriétés physico-chimiques superficielles des oxydes de titane. II. — Détermination des sites actifs à la surface des cristaux d'oxyde de titane pigmentaire .....	2605	VITTORI (O.) et PORTHAULT (M.). Étude du palladium (II) en milieu ammoniacal par polarographie classique, à tension sinusoïdale surimposée et à impulsion .....	2610
HISAR (M <sup>me</sup> R. S.). Étude thermique de l'action des nitrates et des nitrites alcalins sur le métaphosphate insoluble de potassium (sel de Kurrol) .....	2642	WALTER-LEVY (M <sup>me</sup> L.), PERROTEY (J.) et VISSER (J. W.). Contribution à l'étude des malonates et des hydrogénomalonates de magnésium, de zinc, de manganèse, de cobalt et de nickel .....	2596

### SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE

#### CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE

BASTIDE (J.), HAMELIN (J.), TEXIER (F.) et QUANG (Y. V.). Cycloaddition dipolaire-1,3 aux alcynes (Mise au point) .....	2871		
ABBAYES (H. des), NEVEU (C.) et SALMON-LEGAGNEUR (F.). Recherches dans la série des diacides et des acides à fonction mixte $\alpha, \alpha$ -disubstitués et de leurs dérivés. XLIV. — Isomérisie cycle-chaine de quelques acides $\gamma$ -aldéhydes et esters $\gamma$ -aldéhydes succiniques $\alpha$ -gem $\alpha$ -disubstitués; application à l'action sélective de nucléophiles .....	2686	CHAABOUNI (R.) et LAURENT (A.). Synthèse d'aziridines par action de composés organo-métalliques sur des oximes cyclohexaniques: études des configurations relatives et des conformations .....	2680
AMBLES (A.), JACQUESY (J.-C.) et JACQUESY (R.). Réactions acido-catalysées. VII. — Un exemple d'isomérisation spinale « anormale » (Lettre à la Rédaction) .....	2865	CHAPUIS (C.), GAUVREAU (A.), KLÄRBE (A.), LATTES (A.), PÉRIE (J.-J.) et ROUSSEL (J.). Stéréosélectivité de l'hétérocyclisation de diamines-1,2 en imidazolines .....	2676
BERLOT (J.) et RENAULT (J.). Recherche sur les aminoquinoléines. X. — Alkylation en milieu neutre par les carbures halogénés primaires, secondaires ou tertiaires des amino-4 quinoléines et de leurs dérivés méthylés en 2 ou en 2 et 8 .....	2860	CLAUDE-LAFONTAINE (A.), ROUILLARD (M.), CASSAN (J.) et AZZARO (M.). Contribution à l'étude des constituants de l'huile essentielle de Cascarille (Lettre à la Rédaction) .....	2866
CALINAUD (P.), GELAS (J.) et VEYSSIÈRES-RAMBAUD (S.). Recherches dans la série des acétals cycliques: XIV. — Synthèse de trioxa-2,5,7 bicyclo(2.2.1)heptanes .....	2769	DAUNIS (J.) et PIGIÈRE (C.). Étude en série as-triazine. XII. — Action de réactifs de Grignard sur les as-triazinones-3 .....	2818
CANCEILL (J.) et JACQUES (J.). Étude des mélanges d'antipodes optiques. V. — Préparation et dédoublement des acides acénaphthènes carboxyliques-1,2, 4,3 et 4,5 .....	2727	DUBOUDIN (J.-G.), PINEAU (P.) et VALADE (J.). Étude par spectrométrie infrarouge du caractère accepteur de proton de différents types d'éthers-oxydes .....	2809
CANESSON (P.) et BLANCHARD (M.). Propriétés catalytiques de la thiorine: effet de l'addition d'ammoniac sur la déshydratation du méthyl-2 cyclohexanol <i>cis</i> et de l'hexanol-2. Mécanisme de la Réaction .....	2839	EISENSTEIN (O.) et NGUYEN TRONG ANH. Sur la règle d'Alder et son inverse. I. — Étude théorique .....	2721
CAUQUIS (G.) et MAUREY-MEY (M.). Formation d'un sel complexe par oxydation de la phénoxtellurine (Lettre à la Rédaction) .....	2870	EISENSTEIN (O.) et NGUYEN TRONG ANH. — Sur la règle d'Alder et son inverse. II. — Étude numérique .....	2723
		FOUCHÉ (J.), BLONDEL (J.-C.), HORCLOIS (R.) (+), JAMES (G.), LÉGER (A.) et POIGET (G.). Recherches dans le domaine des produits à activité psychotrope. Synthèses d'(alcoyl-1 pipéridyl-4)-11 dibenzofa,d]cycloheptènes et des dérivés correspondants dihydrogénés en positions 10,11 .....	2697

GÉLIN (R.), GÉLIN (S.) et DEHONDT (A.). Sur une réaction radicalaire des réactifs de Grignard avec les $\beta$ -dicétones éthyléniques .....	2692	cétones par l'hydrure de triphénylétain et le chlorure d'acétylène .....	2760
GERIBALDI (S.), TORRI (G.) et AZZARO (M.). Synthèses dans la série bicyclo[2.2.2]octanique : II. — Bicyclo[2.2.2]octène-5 ones-2 alkylées .....	2836	PATIN (H.) et DABARD (R.). Contribution à l'étude des métallocènes. XI. — Réduction par mécanisme « radicalaire » ou « ionique » de dérivés du ferrocène par les hydrures organostanniques .....	2764
GUIEU (R.), PONGE (C.), ROSSO (J.-C.) et CARBONNEL (L.). Systèmes binaires polyadipate d'éthylène glycol — Solvants organiques. I. — Étude des invariants stables. Influence du point de fusion du solvant sur la température de l'eutectie .....	2776	PERRONNET (J.) et GIRAULT (P.). Réactivité des chlorures d'acides N-aryl-benzhydrazoniques .....	2843
GUILLERM (G.), L'HONORÉ (A.), VENIARD (L.), POURCELOT (G.) et BÉNAÏM (J.). Cycloaddition dipolaire 1-3 de diazoalcanes sur des composés alcynylés des groupes IV <sub>B</sub> , V <sub>B</sub> et VI <sub>B</sub> .....	2739	PEYROT (M.) et LEPAGE (Y.). Condensations en milieu acide de composés <i>ortho</i> dicarbonylés avec la dihydro-2,3 naphazarone .....	2856
HEDAYATULLAH (M.), RAOULT (J.-C.) et DENIVELLE (L.). Oxydation des amines aromatiques primaires. VI. — Sur l'oxydation de quelques diamines aromatiques polyhalogénées .....	2702	PICHAÏ (L.), GODBILLON (J.) et HERBERT (M.). Triméthylsilylation de nucléosides et nucléotides de l'uracile et de la thymidine. (Note de laboratoire) .....	2709
IMBERT (T.), THAL (C.), HUSSON (H.-P.) et POTIER (P.). Études en série indolique. V. — Synthèses de dérivés de l'éburnane et de l'homoéburnane oxygénés en C <sub>15</sub> (1) .....	2705	PICHAÏ (L.), GODBILLON (J.) et HERBERT (M.). Lithiation par le <i>n</i> -butyllithium de bromo-5 uracile nucléosides silylés. Préparation de méthyl ( <sup>14</sup> C-5) et méthyl ( <sup>14</sup> C-6) uridine, de désoxy-2'-éthyl ( <sup>14</sup> C-5) uridine et désoxy-2'-éthyl ( <sup>14</sup> C-6) uridine .....	2712
JASOR (Y.), GAUDRY (M.), MARQUET (A.) et BETTAHAR (M.). Énolisation des cétones dissymétriques. V. — Différence d'orientation pour la bromation et la chloration .....	2732	PICHAÏ (L.), GODBILLON (J.) et HERBERT (M.). Lithiations directes par le <i>n</i> -butyllithium d'uracile et thymine nucléosides silylés. Méthylation de ces lithiens. Préparation de thymidine-(D-6) .....	2715
JASOR (Y.), GAUDRY (M.) et MARQUET (A.). Énolisation des cétones dissymétriques. VI. — Comparaison de l'orientation de l'halogénéation des diéoxalanes, métadiéoxanes et cétales diméthylés. Accès aux chlorométhyl cétones ...	2735	PICHAÏ (L.), GODBILLON (J.) et HERBERT (M.). Préparations de iodo-6 thymine, thymine-( <sup>3</sup> H-6) et thymidine-( <sup>3</sup> H-6) .....	2719
JOLY (R.), WARNANT (J.), JOLLY (J.) et FARCILLI (A.). Accès à la 17 $\alpha$ -méthyl 19-nor pregna 4,9-diène 3,20-dione .....	2694	REDEUILH (G.), RUMPF (P.) et VIEL (C.). Recherches sur l'hydratation et l'amination de styrènes substitués après hydroboration. I. — But de travail et préparation des styrènes .....	2665
JULIA (M.) et DUTEIL (M.). Condensation des halogénures aromatiques avec les oléfines catalysées par le palladium (0) .....	2790	REDEUILH (G.), RUMPF (P.) et VIEL (C.). Recherches sur l'hydratation et l'amination de styrènes substitués, après hydroboration. II. — Application à la synthèse de dérivés de la $\beta$ -phényléthylamine .....	2668
JULIA (M.), DUTEIL (M.), GRARD (C.) et KUNTZ (É.). Étude de la condensation de chlorures aromatiques avec les oléfines catalysées par le palladium .....	2791	ROSSO (J.-C.), GUIEU (R.), PONGE (C.) et CARBONNEL (L.). Systèmes polyadipate d'éthylène glycol — Solvants organiques. II. — Étude des phénomènes de dévitrification et de cristallisation .....	2780
KOCH (M.), PLAT (M.) et PRÉAUX (N.). Hémisynthèse et stéréochimie des ochrolifuanines A et B, alcaloïdes d' <i>Ochrosia lifuana</i> Guill. (apocynacées) (Lettre à la Rédaction) .....	2868	SAULEAU (A.). Amino-3 pyridine : condensation à des dérivés carbonylés aliphatiques, réductions des composés obtenus .....	2823
LETT (R.), BORY (S.), MOREAU (B.) et MARQUET (A.). Stéréochimie de la méthylation des sulfoxydes du tertio-butyl-4 thiacyclohexane. Étude en RMN des sulfoxydes méthylés .....	2851	SAULEAU (A.). Amino-3 pyridines substituées à l'hétérocycle : condensation à des dérivés carbonylés aliphatiques et réductions des composés obtenus .....	2828
LION (C.) et DUBOIS (J.-É.). Synthèse de cétones $\beta,\gamma$ -éthyléniques. Action des organomagnésiens allyliques sur les diméthyl-4,4 oxazolines-2 substituées .....	2673	SAULEAU (A.). Amino-3 pyridines substituées à l'azote : condensation à l'isobutanol, hydrogénation des énamines obtenues .....	2832
MAGNE (R.), TORREILLES (É.) et GIRAL (L.). Isomérisation d'alkyl cyclohexylcétones .....	2813	STEPHAN (E.), VOQUANC (L.) et VOQUANG (Y.). Cycloaddition du diazométhane aux arylacétylènes : approche mécanistique par l'étude cinétique des effets de substituant et de solvant .....	2795
MAISSANT (J.-M.), VANHOVE (D.) et BLANCHARD (M.). Influence de la structure dans l'oxydation catalytique des oléfines .....	2787	STREITH (J.) et WILLIG (B.). Réduction des [1H] diazépines-1,2 par les hydrures du bore et de l'aluminium .....	2847
MATHEY (F.). Étude de quelques propriétés chimiques des oxo-1 phospha-2 cycloheptadiènes-4,6 .....	2783	TAKAGI (K.), KOBAYASHI (N.) et UEDA (T.). Sur la formation de dérivés de la dihydro-4,5 pyrro[2,3-C]jacridine. (Note de laboratoire) .....	2807
MOREAU (J.-L.) et GAUDEMAR (M.). Réactivité des organométalliques issus des bromures $\alpha$ -acétyléniques vis-à-vis des bases de Schiff. II. — Nouvelle préparation des organomagnésiens d'alcynes vrais; existence du bromure de propargylmagnésium .....	2729	ULRICH (A.). Oligomères du diméthyl-2,4 pentadiène-1,3 et du <i>trans</i> pentadiène-1,3 obtenus par l'action du butyllithium tertiaire en milieu benzénique .....	2773
PATIN (H.) et DABARD (R.). Contribution à l'étude des métallocènes. IX. — Réduction de cétones par l'hydrure de triphénylétain et le chlorure d'acétylène. Réduction sélective de diacyl-1,1 ferrocènes .....	2756	VENIARD (L.) et POURCELOT (G.). Cycloaddition de diazoalcanes aux sulfones et sulfoxydes alléniques .....	2746
PATIN (H.) et DABARD (R.). Contribution à l'étude des métallocènes. X. — Mécanisme de la réduction des		VENIEN (F.), MANDRIER (C.) et KERFANTO (M.). Étude de nitrophénylhydrazones $\alpha$ -carbonylées. III. — Synthèse univoque .....	2799
		VINOT (N.). Étude de ptéridiones-2,4 III Orientation de la réaction de condensation d' $\alpha$ -dicétones avec le diamino-4,5 diméthyl-1,3 uracile .....	2752



# 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<sup>me</sup>, M<sup>lle</sup> \* (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.

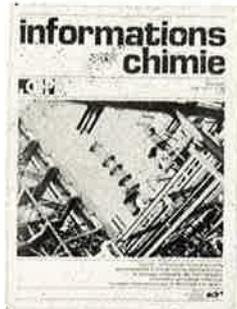
**Partie réservée à la Société Chimique de France**  
(à ne pas remplir)

Ancienne adresse \_\_\_\_\_

Ancienne référence \_\_\_\_\_ Nouvelle référence \_\_\_\_\_

pourquoi dit-on  
que nous sommes leader?

# informations chimie

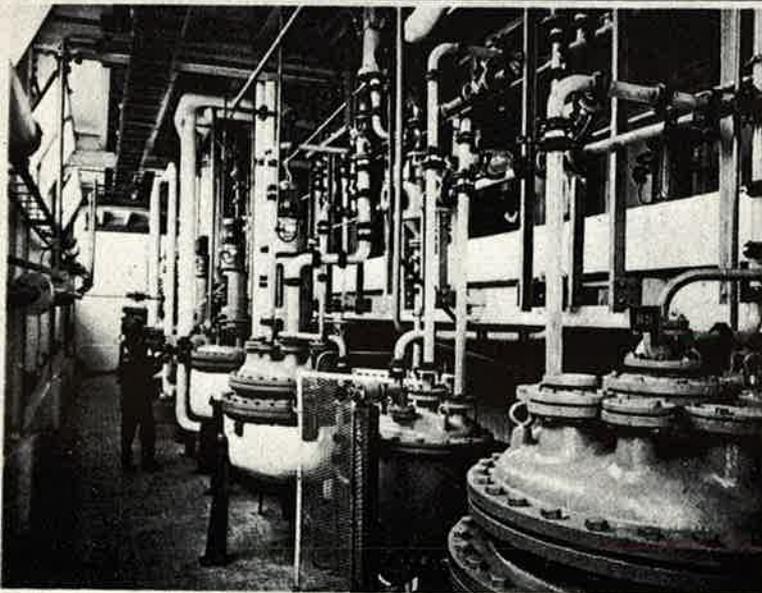


# informations chimie

## informations chimie

**ICP** HAUTS POLYMERES

mensuel  
janvier 1973 / n° 116  
INCA 9 116 3-190 (1973) 18 F



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

édition et  
documentation  
industrielle **edir**

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

### à ses lecteurs

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

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

### à ses annonceurs

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



le premier  
journal  
français  
de la chimie

**edir** →

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

