

Informations S.C.F.

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^e. 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 :
Solvatation 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'électrocrystallisation 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^{lle} 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. Benne 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 SiO₂ — Na₂O et SiO₂ — K₂O.

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 H⁺/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 γ_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 radicaux, ce phénomène est aussi appelé chimiluminescence des ions radicaux. Une E.C.L. transitoire peut être obtenue sur une seule électrode fixe en 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 radicaux 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 $t^{-1/2}$. 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 quinalizarine, 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 ΔT 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

À 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 CH₃OH.
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⁻ 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⁺ en milieu de pX élevé. On montre également que dans des milieux pauvres en ions X⁻ libres, les solutions de R₂Mg 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 : [GaX₄]⁻, [Ga(H₂O)₆]³⁺, [Ga(D.M.F.)₆]³⁺ et [Ga(D.M.S.O.)₆]³⁺, qui se réduisent à des potentiels différents. Les potentiels de réduction des ions complexes [Ga(solvant)₆]³⁺ 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 G_{III} 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'électrocristallisation 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'électrocristallisation. 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^{lle} 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.

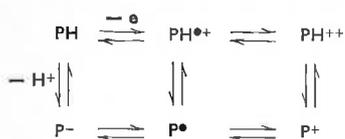
Le montage avec lequel nous avons réalisé ce type de jonction nous a permis de contrôler divers points de la théorie. Mais son principal intérêt est d'ordre pratique et concerne la potentiométrie de précision. En effet, il peut être immergé dans une solution et utilisé en milieu agité à la manière des 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.

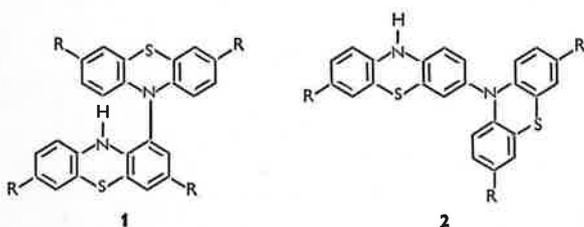
(Laboratoire de chimie analytique, Faculté de Médecine et de Pharmacie, 87032 Limoges Cédex)

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 :

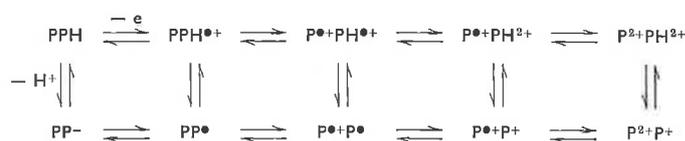


Le travail a été poursuivi par l'étude de l'oxydation du biphénothiazinyl-1,10' **1** et du biphénothiazinyl-1,3' **2** diversement substitués.



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 :

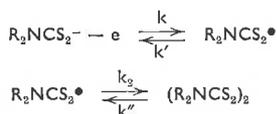


L'oxydation de quelques dimères **1** et **2** diversement substitués qui sera décrite illustre bien l'influence de la conjugaison sur les propriétés électrochimiques des molécules renfermant deux sites électroactifs.

(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 . À 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-oléfinés : 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 MnSO₄ 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 phénylglxylique, 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).

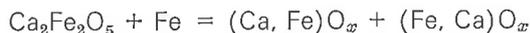
(Laboratoire de chimie analytique, Université de Rennes)

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_x, 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_x 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 :

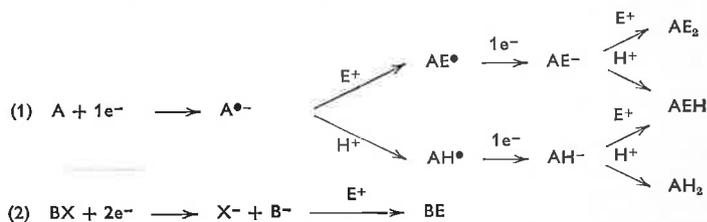


qu'il y a une température au-dessus de laquelle la ferrite dicalcique ne peut pas exister en présence de fer : au-dessus de 1 050 °C les tensions d'oxygène des solutions solides saturées en chaux deviennent inférieures à celle du ferrite.

(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⁺. 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⁺ : 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 (1-10⁻²⁰ 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 (Fc₂⁺).

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⁺ et de Fc₂⁺ 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 SiO₂ — Na₂O et SiO₂ — K₂O,

par D. Ravaine

Pour des verres appartenant au système SiO₂ — Na₂O et SiO₂ — K₂O, 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 Na₂SO₄ (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, O₂, SO₂, SO₃) 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. Daguénet

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).

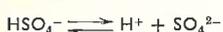
Les résultats montrent que l'application de la double impulsion galvanostatique ne modifie pas la structure de la double couche, puisque, contrairement à ce que l'on observe lorsque l'on emploie une méthode de polarisation stationnaire, la variation de la tension appliquée à l'électrode par cette méthode n'entraîne pas de variation de la capacité de double couche de l'électrode.

(1) *C.R. Ac. Sc.*, 1972, 274, 1720-1723.

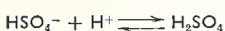
(E.N.S. d'Électrochimie, Domaine Universitaire, 38 Saint-Martin-d'Hères)

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 indicatrice 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 :

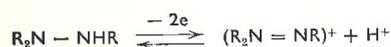
a) Catalymétrie : l'ion paratungstate-B catalysant la réaction d'oxydation de l'ion iode par le bromate a été dosé à des concentrations de 10^{-4} à 10^{-6} mole l^{-1} en suivant par ampérométrie sur électrode tournante la cinétique de formation de l'iode.

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 α 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 μ 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 Te^{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 Na^+ ou Li^+ plus solvatés que l'ion 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 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 le 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 γ_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.

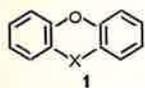
Cette étude a montré que la réduction faisait intervenir une étape cinétique en phase hétérogène (solution-mercure), et que seuls les ponts disulfures de la région charnière de la molécule d'immunoglobuline sont impliqués dans la réduction.

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 phénoxsélinine **1** (X = Se), symbolisées toutes deux par P. Nous avons montré en particulier que si le radical cation $\text{P}^{\bullet+}$ issu de



l'oxydation monoélectrique de la première réagit avec l'eau pour donner le sulfoxyde PO, le radical $\text{P}^{\bullet+}$ 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 $(\text{P}^{\bullet+})_2$.

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 $(\text{P}^{\bullet+})_2$ mais aussi une association trimère renfermant une molécule de phénoxtellurine et qui peut être isolée sous la forme de sel cristallisé $[(\text{P}^{\bullet+})_2\text{P}](\text{A}^-)_2$, 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 $\text{P}^{\bullet+}$ 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 $[(\text{P}^{\bullet+})_2\text{P}](\text{HSO}_4^-)_2$. 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 deutero 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) deutero 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 N₁ propyl- et le N₁ 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⁺. L'oxydation chimique en NAD⁺ 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⁺/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 >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 >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 ondulant 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^{er}, 2^e et parfois 3^e 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 π , deux liaisons π , 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^e)

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 Et_2SnX_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. (σ diminue), tandis que le signal de résonance en spectroscopie Mössbauer correspond à une énergie plus forte (δ 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^e).

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 du cisaillement des composites de $5,6 \pm 0,3$ kg/mm² à 8-9 kg/mm².

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 interfeuillet 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⁺⁺ ou Pb⁺⁺ 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 feuillet 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 Na₂O.

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 10⁻⁵ à 10⁻⁶ 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, C₄₅H₇₄BNO₁₅, 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, C₄₀H₆₄BO₁₄, and the des-valino-des-boro-boromycin, C₄₀H₆₈O₁₄, 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 10⁻¹⁰ 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^{er} 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^e cycle en chimie org., anglais, notion allemand, 5 a. expérience synthèse, cherche sit., labo. recherches ou industrie. Écrire Société Chimique n° 182.

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

Offre de situation :

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

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^e 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	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
ZABORENKO (K. B.). Étude des transformations des solides à l'aide de la méthode de l'émanation	2581	LOPITAUX (J.), FOCT (J.), TELLIER (J.-C.) et LEBGLET (M.). Système CuFe_2O_4 — $\text{Li}_{0,5}\text{O}_4$. Relation entre le diagramme de phases et la distribution cationique	2624
BACHELIER (J.), HERVIEU (M.) et QUEMENEUR (E.). Contribution à l'étude du composé $\text{Pd}_{2-\alpha}\text{M}_2\text{O}_{7-\beta}$ (M = Nb, Ti) de type pyrochlore	2593	PAJONK (G.) et TEICHNER (S. J.). Comparaison de l'activité dans l'hydrogénation de l'éthylène des catalyseurs platine-alumine calcinés ou non	2650
BLEJEAN (G.) et CHENOT (J.-L.). Étude physicochimique de complexes du nickel II contenant l'ion xanthate	2617	RIVENQ (F.). Ébulliométrie des mélanges toluène-furfural. (Note de laboratoire)	2645
BORDIER (E.). Oxydation du cyclohexène en phase par l'oxygène moléculaire et catalysée par les sels de cobalt. I. — Cinétique initiale	2621	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
CHATELUT (F.) et BYRAUD (C.). Réaction du fluor sur les solutions de chlorure alcalino-terreux. Préparation des fluorures (Ca, Mg, Sr) et de l'hydrogénéofluorure de baryum	2646	SIEPRAWSKI (M.) et COHEN-ADAD (R.). Le système ternaire N_2H_4 — NH_3 — H_2O . Étude à basse température	2630
DENEUX (M.), AKHREM (I. G.), AVETISSIAN (D. V.), MYSSOFF (E. I.) et VOL'PIN (M. E.). Réactions des trialkylsilanes catalysées par l'ion fluorure	2638	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
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	VITTORI (O.) et PORTHAULT (M.). Étude du palladium (II) en milieu ammoniacal par polarographie classique, à tension sinusoïdale surimposée et à impulsion	2610
DONNET (J. B.) et MULLER (F.). Propriétés physicochimiques superficielles des oxydes de titane. I. — Dosage et répartition des atomes d'éléments étrangers dans les cristaux d'oxyde de titane pigmentaire	2602	WALTER-LEVY (M ^{me} 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
DONNET (J. B.) et MULLER (F.). Propriétés physicochimiques superficielles des oxydes de titane. II. — Détermination des sites actifs à la surface des cristaux d'oxyde de titane pigmentaire	2605		
HISAR (M ^{me} R. S.). Étude thermique de l'action des nitrates et des nitrites alcalins sur le métaphosphate insoluble de potassium (sel de Kurrol)	2642		

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	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
ABBAYES (H. des), NEVEU (C.) et SALMON-LEGAGNEUR (F.). Recherches dans la série des diacides et des acides à fonction mixte α,α -disubstitués et de leurs dérivés. XLIV. — Isomérisation cycle-chaîne de quelques acides γ -aldéhydes et esters γ -aldéhydes succiniques α -gem disubstitués; application à l'action sélective de nucléophiles	2686	CHAPUIS (C.), GAUVREAU (A.), KLAEBE (A.), LATTES (A.), PÉRIE (J.-J.) et ROUSSEL (J.). Stéréosélectivité de l'hétérocyclisation de diamines-1,2 en imidazolines	2676
AMBLES (A.), JACQUESY (J.-C.) et JACQUESY (R.). Réactions acido-catalysées. VII. — Un exemple d'isomérisation spinale « anormale » (Lettre à la Rédaction)	2865	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
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	DAUNIS (J.) et PIGIÈRE (C.). Étude en série as-triazine. XII. — Action de réactifs de Grignard sur les as-triazinones-3	2818
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	DUBOUDIN (J.-G.), PINEAU (P.) et VALADE (J.). Étude par spectrométrie infrarouge du caractère accepteur de proton de différents types d'éthers-oxydes	2809
CANCELL (J.) et JACQUES (J.). Étude des mélanges d'antipodes optiques. V. — Préparation et dédoublement des acides acénaphthènes carboxyliques-1,2, 1,3 et 1,5	2727	EISENSTEIN (O.) et NGUYEN TRONG ANH. Sur la règle d'Alder et son inverse. I. — Étude théorique	2721
CANESSON (P.) et BLANCHARD (M.). Propriétés catalytiques de la thiorine: effet de l'addition d'ammoniac sur la déshydratation du méthyl-2 cyclohexanol cis et de l'hexanol-2. Mécanisme de la Réaction	2839	EISENSTEIN (O.) et NGUYEN TRONG ANH. — Sur la règle d'Alder et son inverse. II. — Étude numérique	2723
CAUQUIS (G.) et MAUREY-MEY (M.). Formation d'un sel complexe par oxydation de la phénoxtellurine (Lettre à la Rédaction)	2870	FOUCHÉ (J.), BLONDEL (J.-C.), HORCLOIS (R.) (†), JAMES (C.), LÉGER (A.) et POIGET (G.). Recherches dans le domaine des produits à activité psychotrope. Synthèses d'alcyl-1 pipéridyl-4)-11 dibenzo[<i>a,d</i>]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 β -dicétones éthyléniques	2692	cétones par l'hydrure de triphénylétain et le chlorure d'acétyle	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.), PONCE (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'eutexie	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 BENAÏM (J.). Cycloaddition dipolaire 1-3 de diazoalcanes sur des composés alcynylés des groupes IV _B , V _D et VI _B	2739	PEYROT (M.) et LEPAGE (Y.). Condensations en milieu acide de composés <i>ortho</i> dicarboxylés 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	PICHAT (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'homoeburnane oxygénés en C ₍₁₅₎ (1)	2705	PICHAT (L.), GODBILLON (J.) et HERBERT (M.). Lithiation par le <i>n</i> -butyllithium de bromo-5 uracile nucléosides silylés. Préparation de méthyl (¹⁴ C-5) et méthyl (¹⁴ C-6) uridine, de désoxy-2'-éthyl (¹⁴ C-5) uridine et de désoxy-2'-éthyl (¹⁴ C-6) uridine	2712
JASOR (Y.), GAUDRY (M.), MARQUET (A.) et BETTAHAR (M.). Enolisation des cétones dissymétriques. V. — Différence d'orientation pour la bromation et la chloration	2732	PICHAT (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.). Enolisation des cétones dissymétriques. VI. — Comparaison de l'orientation de l'halogénéation des dioxolanes, métadioxannes et cétales diméthylés. Accès aux chlorométhyl cétones ...	2735	PICHAT (L.), GODBILLON (J.) et HERBERT (M.). Préparations de iodo-6 thymine, thymine-(³ H-6) et thymidine-(³ H-6)	2719
JOLY (R.), WARNANT (J.), JOLLY (J.) et FARCILLI (A.). Accès à la 17 α -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 β -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.), PONCE (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 β,γ -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.), VOQUANG (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 oxa-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]acridine. (Note de laboratoire)	2807
MOREAU (J.-L.) et GAUDEMAR (M.). Réactivité des organométalliques issus des bromures α -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'acétyle. 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 α -carbonylées. III. — Synthèse univoque	2799
		VINOT (N.). Étude de ptéridiones-2,4 III Orientation de la réaction de condensation d' α -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^{me}, M^{lle} * (en capitales) _____

Titres ou profession : _____

Adresse : _____

A _____ le _____ 197

Je désire adhérer :

- * à la Division de chimie analytique.
- * à la Division de chimie physique et chimie minérale.
- * à la Division de chimie organique.
- * à la Division de l'enseignement de la chimie.

MM. _____

présentent ma candidature.

Signature du demandeur : _____

Signature des parrains : _____

* Rayez la mention inutile.

Cette demande d'adhésion doit être envoyée au Secrétariat, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Vous recevrez ensuite des documents qui vous renseigneront sur la cotisation, le service des publications de la Société et les modalités de paiement.



CHANGEMENT D'ADRESSE BULLETIN

Remplir cette fiche uniquement si nous devons rectifier l'adresse à laquelle le Bulletin et « l'Actualité chimique » doivent vous parvenir. A renvoyer au Secrétariat de la Société Chimique de France, 250, rue St-Jacques, 75005 Paris.

NOM _____

Prénom _____

Ancienne adresse _____

Nouvelle adresse _____

Observations _____

Nota : Seuls les changements d'adresses signalés à l'aide de cette fiche seront pris en considération.

Nous vous rappelons que chaque changement d'adresse doit être accompagné d'un règlement de 5 F.

Partie réservée à la Société Chimique de France
(à ne pas remplir)

Ancienne adresse _____

Ancienne référence _____ Nouvelle référence _____