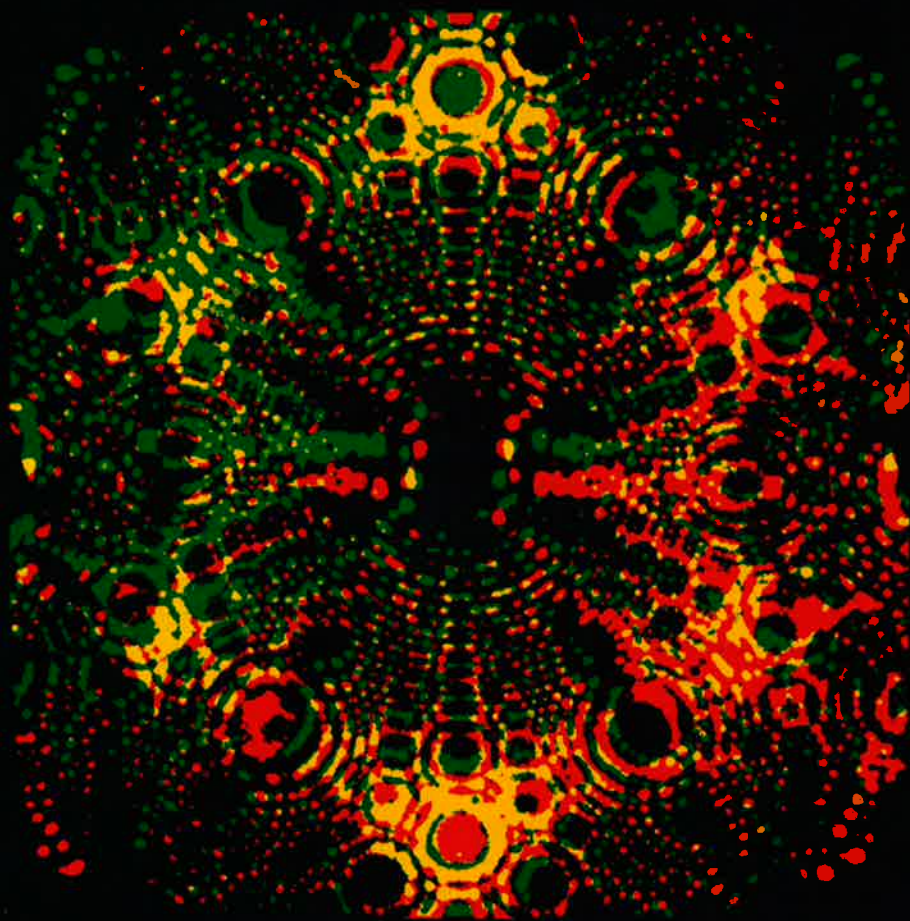


L'actualité
chimique

publiée
par la
Société
Chimique
de France

avril 1974
n° 4



N° 1 Avril 1973

Sur le langage de la chimie

par *Etiemble*

La catalyse hétérogène

par *Raymond Maurel* et *Maxime Graulier*

Origine et développement de l'activité optique sur la terre

par *Jean-Pierre Vigneron*

La rénovation de l'enseignement de la chimie

par *Maurice Gomel*

N° 2 Mai 1973

Les phénomènes de propagation et l'inflation

par *François Perroux*

Structures et synthèses de phéromones d'insectes

par *Annick Rouessac*, *Francis Rouessac* et

Jean-Pierre Morizur

N° 3 Juin 1973

De la culture

par *Jean-Marie Domenach*

Synthèses de prostaglandines

par *Jacques Martel*

Intérêt de l'emploi de la simulation numérique dans l'enseignement de la cinétique formelle

par *D. Cabrol*, *J. Basso* et *C. Cachet*

N° 4 Septembre 1973

La spectroscopie de photoélectrons induits

par rayons X

par *Jean-Pierre Contour*

Les enzymes, catalyseurs biochimiques

par *R. Drapron*

Prévision de la géométrie moléculaire au moyen de la théorie de répulsion des paires électroniques des couches de valence

par *R. J. Gillespie*

N° 5 Octobre 1973

Les Américains et la science

par *André Kaspí*

Photochimie. I. Principes

par *Jean Kossanyi*

Enzymes immobilisées en structure

par *G. Broun*

N° 6 Novembre 1973

Vers la théorie de l'homme

par *Pierre Vendryès*

Photochimie. II. Photoisomérisation de composés aromatiques

par *Alain Lablache-Combier*

Hommes et laboratoires

par *Pierre Tap*

Pages d'histoire

par *Chemicus*

N° 7 Décembre 1973

Prévision technologique. Un exemple pratique : l'énergie

par *B. Delapalme*

Une tentative d'étude prospective sur l'orientation scolaire et universitaire

par *Maurice Reuchlin*

N° 8 Janvier 1974

Un art planétaire

par *V. Vasarely*

Les « facteurs orbitaux »

par *Nguyen-Trong Anh*

L'ionisation atmosphérique naturelle et artificielle. Son action sur les êtres vivants

par le *Dr. J. Métadier*

L'enseignement de la chimie à Cuba

par *L. Garcia*

Évolution récente de l'industrie chimique française

par *François Guinot*

N° 9 Février 1974

La naissance des formules moléculaires en chimie organique

par *Albert Kirmann*

La science manipulée

par *Claude-Jérôme Maestre*

Photochimie. III. Composés carbonylés

par *Jean Kossanyi*

Qu'est-ce que le « Keller Plan »

par *Pierre Laszlo*

Une expérience de rénovation pédagogique de l'enseignement de la chimie dans le second degré

par *Maurice Gomel*

Évolution récente de l'industrie chimique française II

par *François Guinot*

N° 10 Mars 1974

Photochimie. III. Composés carbonylés (2)

par *J. Kossanyi* et *B. Furth*

L'ultracentrifugation analytique et ses applications en chimie minérale

par *Jean Lemerle*

L'enseignement supérieur à l'heure de l'Europe.

La chimie au niveau du 1^{er} cycle en R.F.A.

par *Jean-Charles Pariaud*

Évolution récente de l'industrie chimique française III

par *François Guinot*

Liebig

par *Chemicus*

NOUVEAU !
pour composer vous-même
vos formules:
les symboles chimiques alfac.



On voit ici le chimiste en train de soulever une feuille Alfac, après qu'il ait transféré par simple pression une partie des symboles nécessaires à sa formule.

Les symboles chimiques Alfac permettent, par simple transfert (décalcomanie à sec) de composer, à l'aide de nombreux dessins et lettres disponibles, toutes les formules usuelles dans les branches suivantes :

- 1 Composés cycliques et polycycliques
- 2 Composés hétérocycliques
- 3 Réactifs, radicaux organiques
- 4 Eléments généraux
- 5 Composés biochimiques
- 6 Eléments de stéréochimie
- 7 Systèmes de composition

L'emploi des transferts Alfac présente de nombreux avantages : les formules peuvent être directement clichées, vous ne ferez plus appel à un dessinateur d'exécution, et vous éliminerez ainsi les erreurs de transcription. Vous économiserez un temps considérable, en travaillant avec des symboles que vous pouvez transférer en un clin d'œil sur tous les supports usuels.



A découper et à adresser à Alfac-Club,
 22 rue Louis Rolland, 92120 Montrouge.

- Adressez-moi votre documentation gratuite sur :
- Les symboles chimiques Alfac-Chim sous blister
 - Les caractères Alfac
 - Les électro-circuits
 - Les fabrications spéciales "Prédessin".

M

Raison Sociale

Adresse

AC



AVEZ-VOUS BESOIN :
 d'une section efficace?
 d'une durée de vie?
 d'un taux de réaction?
 d'un coefficient de transport?

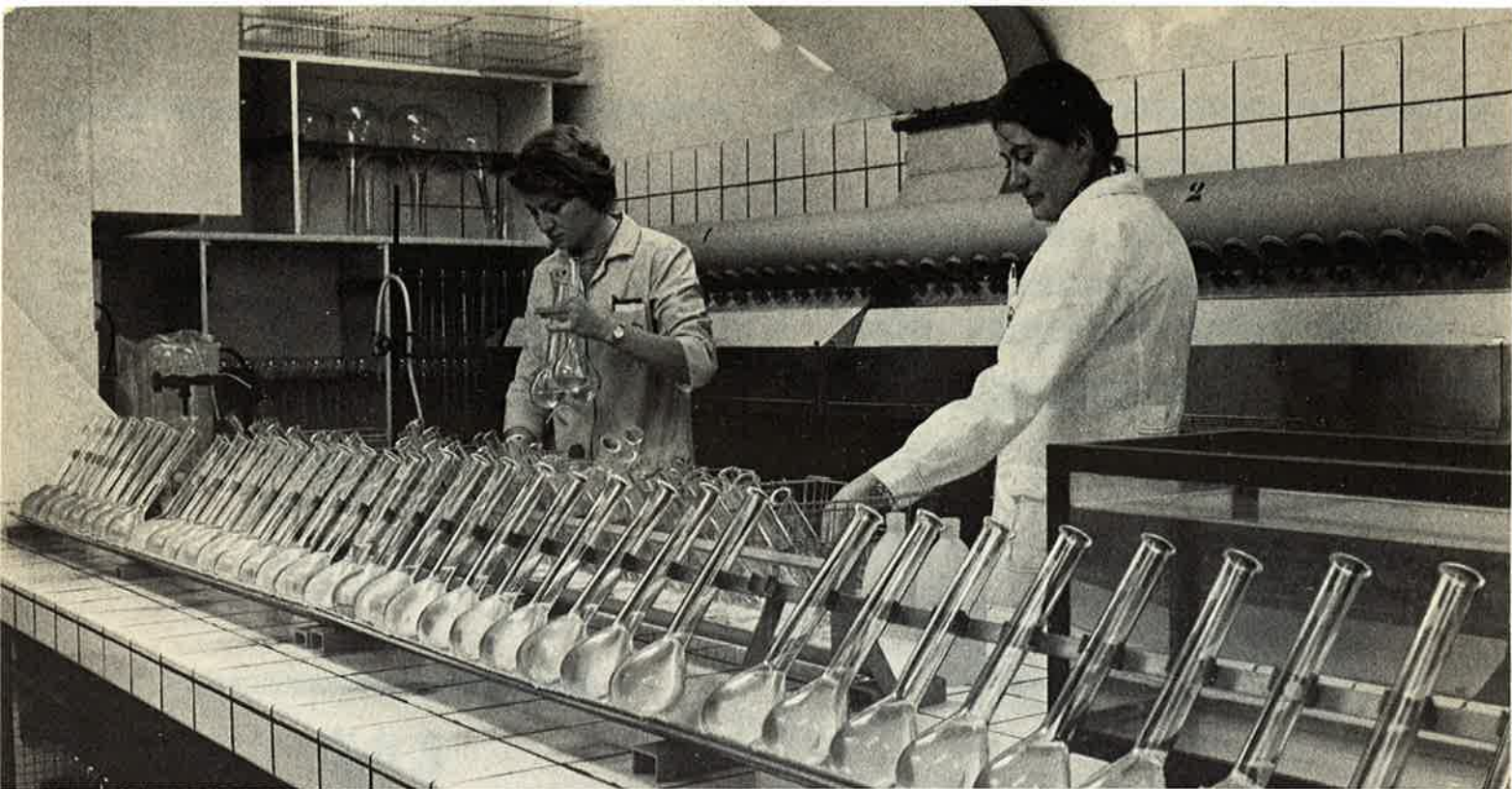
GAZ
PHYSIQUE
ORSAY

GAPHYOR est une banque de données sur la **physique des gaz** qui contient des références bibliographiques sur :

- propriétés des atomes et des molécules (niveaux d'énergie, courbes de potentiel, durées de vie...)
- collisions photoniques (absorption, effets multiphotoniques...)
- collisions électroniques
- collisions atomiques et moléculaires (section efficace de transport, échange de charge, dissociation...)
- propriétés macroscopiques (viscosité, mobilité électronique, recombinaison...).

GAPHYOR

UNIVERSITÉ DE PARIS SUD
 91405 Orsay - France
 Bâtiment 212
 Physique des plasmas



La bonne qualité d'un lavage, c'est essentiel, dans certains cas, c'est une question grave.

Dans certains domaines, les travaux de nettoyage sont délicats.

Miele s'adresse à des spécialistes en concevant des auto-laveurs étudiés pour la verrerie de laboratoire : béchers, éprouvettes, flacons, pipettes, entonnoirs.

Les résultats de l'auto-laveur G 19 Labor sont étonnants : quelle que soit la forme des objets, les résidus micro-biologiques et chimiques sont éliminés.

Des thermostats à commande électronique contrôlent les températures.

Trois récipients sont prévus pour le stockage et le dosage des produits de nettoyage.

Un adoucisseur d'eau à régénération automatique de grande capacité est monté en série.

Un grand choix de paniers, compléments et corbeilles est prévu pour toutes les catégories de verrerie de laboratoires.



G 19 Labor

Il existe un modèle G 19 Lavabor encastrable sous un plan de travail ou une paillasse.

Le degré d'élaboration et la finition de ces appareils font l'objet de soins particuliers.

Tous les matériaux utilisés résistent aux températures, à l'alcali et aux acides. Les carrosseries sont revêtues de l'émaillage direct unicouche Miele.

Sur demande, elles peuvent aussi être livrées en acier inoxydable.

Ces machines disposent d'une commande automatique par carte-programme ou par sélecteur manuel.

Les performances élevées des auto-laveurs Miele permettent de travailler dans les meilleures conditions de sécurité et de se consacrer à d'autres tâches.

A ce niveau-là, c'est primordial.



G 19 Lavabor

Miele - B.P.1000
93151 Le Blanc-Mesnil

Ce qui est bien fait dure longtemps.

Miele

Sommaire

- 3 Point de vue**
Les pesticides et l'environnement
- 7 Faisons le point**
Photochimie. IV. Photo-oxygénation et oxygène excité
par Jean Rigaudy
- 18 Applications de la chimie**
Quelques aspects de la géochimie des éléments traces
par Jacques Faucherre
- 25 Le laboratoire**
Recherche. Développement. Appareils. Produits nouveaux
- 35 Enseignement**
Texte de la conférence de presse, tenue par la Société Française de Physique, l'Union des Physiciens et la S.C.F., sur l'enseignement des sciences physiques dans le second degré
Communiqués de l'Union des Physiciens
- 40 Pages d'histoire**
Wöhler
par Chemicus
- 42 Les livres**
Analyses des livres reçus
Ces livres viennent de paraître
Ces livres paraîtront prochainement
- 56 Communiqués et informations**
Journée d'études « Énergie-Hydrogène-Pollution » du jeudi 9 mai 1974, à Paris
Appels d'offres de la D.G.R.S.T.
- 64 Informations S.C.F.**
Réunions
Communiqués S.C.F.
Nouveaux Membres
Compte rendu des séances des Sections régionales
Demandes et offres diverses
Fiche d'inscription à l'Assemblée annuelle

Administration - Rédaction Publicité

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

Lucien Ducret
Rédacteur en Chef

Comité de patronage

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

Abonnements

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

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

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

C.C.P. Paris : 280.28

Prix du numéro : 8 F

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

Les pesticides et l'environnement *

Avant de discuter en détail des effets que les pesticides peuvent avoir sur l'environnement, il peut être intéressant de tenter de définir ce qu'on entend par le mot « environnement ». Chaque être vivant naît dans un milieu qui lui assure ses besoins primordiaux : l'air, la nourriture et un abri. C'est son environnement. Cet organisme rencontrera aussi des résistances sous forme de déficiences, d'ennemis naturels, de climat défavorable et de concurrence de la part d'individus de sa propre espèce.

Une règle fondamentale de l'écologie est que l'essence de la vie est de surmonter la résistance de l'environnement et de profiter des avantages de cet environnement. Mais comment les organismes surmontent-ils ces résistances ?

A cette fin, la nature a créé deux possibilités absolument différentes. Grâce à l'une, l'organisme s'adapte à son environnement. Cela implique la spécialisation. La vie appelle l'adaptation au froid rigoureux dans l'arctique, au manque d'eau et aux grandes différences de température diurnes et nocturnes dans le désert ; c'est pourquoi, les zones désertiques et glaciales du monde ont leur faune caractéristique propre. La deuxième possibilité est que l'organisme, au lieu de s'adapter à l'environnement, adapte l'environnement en vue de la satisfaction de ses besoins. Le castor en est un exemple typique ; en construisant des barrages, il est capable de changer entièrement le paysage d'une rivière, créant pour lui-même l'environnement qui lui est nécessaire.

Comment, d'un point de vue purement biologique, l'homme s'insère-t-il dans ce cadre de relations mutuelles ? Il n'est évidemment pas bien adapté à des conditions climatiques extrêmes, de même il n'est pas physiquement équipé pour lutter avec le milieu. Il n'a pas les griffes ni les canines acérées qu'il faut pour saisir une proie et déchirer la chair, de même il n'a pas l'agilité et la rapidité pour échapper aux agressions. Ce singe nu, comme l'a décrit l'auteur britannique Desmond Morris, n'est pas doté de protection contre le froid ou le chaud. Bref, il est loin d'être un organisme hautement spécialisé et il est probable que l'espèce humaine aurait disparu depuis longtemps si elle n'avait réussi, grâce à son

* Extrait du Recueil préparé par des membres du programme de coopération des industries travaillant pour l'agriculture avec la F.A.O. et d'autres organismes des Nations Unies, intitulé : *Les pesticides dans le monde moderne.*

Pour tout renseignement concernant cette brochure s'adresser à la F.A.O., via delle Terme di Caracalla, Rome.

intelligence, à modifier l'environnement pour obtenir la satisfaction de ses besoins. Cela débuta par la fabrication et l'usage d'outils et du feu, atteignant actuellement un développement maximal puisque la terre porte presque partout la marque de l'homme. Toutes ces voies de pénétration dans l'environnement n'ont pas seulement produit les résultats souhaités ; elles ont aussi modifié l'environnement d'autres organismes. Creuser un canal, par exemple, c'est changer totalement les conditions du voisinage pour tous les êtres qui ne peuvent le franchir à la nage ou en le survolant. Du point de vue de l'écologie, la création d'une ville dans une zone basse créée, toutes proportions gardées, « une chaîne de montagnes » qui vont recevoir des oiseaux vivant dans des régions élevées ; c'est le cas des choucas des tours, des martinets, des faucons crécerelles. Ceci signifie qu'un certain type d'environnement se crée à la suite de la destruction du type précédent. D'ailleurs, le mot description n'est vraisemblablement pas bon, il est préférable d'utiliser l'expression « modification de l'environnement ». Ce n'est que cas par cas qu'il est possible de dire si un tel changement est heureux ou regrettable et encore est-ce très difficile.

Nous examinerons successivement les influences directes ou indirectes que les pesticides ont sur l'eau, le sol et les organismes vivant dans ces habitats.

Les pesticides dans l'eau

Ce titre appelle irrésistiblement le souvenir de destructions de poissons dans le Rhin et le Mississippi. Aux États-Unis, qui sont les plus grands utilisateurs de pesticides au monde, l'administration fédérale pour la lutte contre la pollution de l'eau tient depuis 1960 la statistique annuelle des pertes de poissons ; elle montre que 2,5 % seulement des pertes peuvent être attribués aux pesticides. Le reste est dû en très grande partie aux effluents des égouts urbains et de leurs usines d'épuration.

En Allemagne fédérale, le Ministère public chargé de l'instruction judiciaire sur la terrible destruction de poissons dans le Rhin en 1969 rendit un non lieu après un an d'enquête qui permit de prouver que les pesticides n'étaient pas en cause (1). Dans de tels cas, l'opinion publique a été trop souvent alertée par des informations prématurées. Un autre incident arrivé en Autriche (2) en fournit une nouvelle preuve caractéristique. Le Service des Forêts a annoncé qu'une opération de traitement contre certains parasites forestiers aurait lieu de bonne heure un certain jour ; aux environs de 9 h du matin, ce jour là, des gens téléphonèrent que des poissons avaient été tués en grand nombre par le traitement. Or, à la suite de conditions climatiques défavorables, l'opération n'avait pas eu lieu.

En Amérique du Nord, la presse et la radio ont été pleines de prédictions catastrophiques en ce qui concerne le Lac Erié, indiquant notamment qu'il était presque « mort ». Les faits réels montrent qu'il en est loin. Le bureau des pêcheries des États-Unis a, depuis 1867, les statistiques des prises faites dans les Grands Lacs par les pêcheurs professionnels. Dans le Lac Erié, la moyenne annuelle des prises dans les années 1930, c'est-à-dire avant l'usage intensif des pesticides, était de 42,6 millions de livres (19 300 tonnes). Actuellement, la moyenne annuelle de ce lac « mort » est supérieure à 50 millions de livres (22 700 tonnes) soit une augmentation d'environ 20 % par rapport aux chiffres d'il y a 35 ans, malgré « l'ère des pesticides » (3). Bien sûr, personne ne nie que de nombreux pesticides soient toxiques pour le poisson, et qu'il soit nécessaire d'exiger que les pesticides soient toujours employés avec conscience et un soin extrême.

Il est certain que, par suite du lessivage par les pluies, des résidus de pesticides sont entraînés dans l'eau, mais des études approfondies ont montré qu'ils ne créent pas de contamination. Pendant des années, le Service Géologique des États-Unis a surveillé des cours d'eau dans l'Ouest. En se référant à une période de deux ans, d'octobre 1966 à septembre 1968, pendant laquelle des échantillons furent prélevés chaque mois en 21 endroits, les enquêteurs déclarent « les teneurs en pesticides n'ont jamais dépassé les limites acceptées pour l'approvisionnement public en eau par le Comité Technique National chargé d'informer le Ministre de l'Intérieur ». D'après les chiffres du rapport, 51 % des échantillons d'eau ne contenaient pas de résidus ; dans 41 %, les teneurs en résidus étaient de l'ordre de la limite de sensibilité des méthodes d'analyse, c'est-à-dire des quantités aussi faibles que 10 parties dans 1 000 milliards (10 mg dans 1 000 m³) ; dans les 8 % restants, le maximum trouvé fut de 12 mg dans 100 m³ (4), ce qui veut dire que pour absorber 1 g de résidus il faudrait boire environ 10 millions de litres d'eau.

Il y a quelque temps, une publication concernant la situation dans les océans (5) pouvait amener le lecteur à conclure que l'approvisionnement de l'humanité en oxygène pouvait être mise en danger par l'effet du D.D.T. sur le plancton marin : il y était prétendu que le D.D.T. met obstacle à la photosynthèse (c'est le pouvoir des plantes de former des hydrates de carbone, grâce à la lumière, à partir du gaz carbonique et de l'eau). Ceci était d'autant plus inquiétant que toute vie terrestre dépend directement ou non de la photosynthèse. En fait, il s'agissait de résultats d'une étude très limitée d'un laboratoire, faite sur quatre espèces de phytoplancton marin qui en comporte des milliers : une partie de D.D.T. par milliard n'avait pas d'effet sur la photosynthèse mais un effet certain était obtenu avec 10 parties par milliard. En plus de plusieurs inexactitudes de cette étude restreinte, on y a oublié le point essentiel : on sait que les niveaux du D.D.T. et de ses produits de dégradation dans les océans sont au plus d'une partie pour 1 000 milliards. Ces niveaux ne s'élèveraient pas au-dessus de ce chiffre même, si l'usage du D.D.T., comme il est réglementé actuellement, devait continuer. Ainsi, on a ameuté l'opinion publique au sujet d'un résidu mille fois inférieur au niveau sans effet et cela en se référant à seulement 4 espèces de plancton sur des milliers.

Les pesticides dans le sol

Le sol est un système complexe, dont les caractères sont déterminés par la répartition des particules selon leur grosseur, son origine, sa teneur en matières organiques, ses propriétés chimiques, sa capacité à retenir l'eau, sa faune, et sa flore. Étant donné le nombre de ces facteurs et les grandes différences entre les pesticides, il n'est pas possible de donner une image générale de leur comportement dans le sol.

Parlons d'abord des insecticides. La plupart des organochlorés, parmi lesquels le D.D.T. est le plus connu, sont persistants. Leur persistance est due en grande partie à leur faible solubilité dans l'eau. En conséquence, et c'est très important, ils ne sont pas transportés dans les eaux de surface ; en d'autres termes, ils ne s'infiltreront pas dans les eaux souterraines et ne sont pas évacués latéralement dans les eaux superficielles ; ceci peut tout au plus se produire par suite de l'érosion des particules du sol auxquelles ces pesticides peuvent adhérer.

Des études du comportement du D.D.T. dans différents types de sols ont montré que ses mouvements dans le sol étaient de peu d'importance.

Des analyses, faites après traitements au D.D.T. de parasites des forêts, ont montré que de très faibles quantités de D.D.T. avaient pénétré le sol et encore moins la couche d'humus de surface. Au laboratoire, du D.D.T. fut appliqué, pour huit types de sol, au sommet d'une colonne de sol lavée par des quantités d'eau reproduisant des chutes de pluie en vue d'extraire le D.D.T. au bas de la colonne; on démontra ainsi qu'aucun sol ne laisse passer l'insecticide sauf cependant une faible fraction lorsque la quantité d'eau était 400 fois plus grande que la quantité de sol (6). Il n'est pas douteux que le D.D.T. et d'autres hydrocarbures chlorés sont persistants pour une période relativement longue dans le sol; mais, dans beaucoup de cas, il s'agit là d'une propriété très recherchée, comme par exemple dans la lutte contre les termites.

Parler d'une contamination générale des sols par les insecticides persistants est une erreur évidente, puisqu'ils restent presque en place à l'endroit du traitement. On ne doit pas oublier non plus que les techniques analytiques extrêmement avancées utilisées pour détecter des quantités infinitésimales de résidus ne peuvent donner de résultats corrects que mises en œuvre par des chimistes hautement qualifiés. On a une bonne idée des erreurs qui peuvent se produire grâce au cas étonnant de cette analyse, faite vers 1965, d'échantillons de sols qui avaient été conservés en récipients étanches depuis 1910. Les échantillons contenaient de l'aldrine et du D.D.T. bien que ces insecticides n'existaient point en 1910 ! (7).

La stabilité des herbicides dans le sol a été étudiée minutieusement. Certaines bactéries, extrêmement importantes par leur action de dégradation des produits chimiques dans le sol, jouent un rôle dans la métabolisation de nombreux herbicides appliqués au sol. Une connaissance précise de la persistance des herbicides dans le sol est particulièrement importante en raison de ses conséquences vitales pour la culture suivante. Il est évident, par conséquent, que l'industrie des produits chimiques pour l'agriculture est intéressée à ne créer et à ne mettre sur le marché que des herbicides qui n'imposent pas de restriction à l'agriculteur, par exemple pour la succession de ses cultures.

Bien entendu, le maintien de la fertilité du sol est d'une importance primordiale. On ne connaît pas un seul cas de sol dont la fertilité ait diminué à la suite d'un usage correct de pesticides dans des exploitations intensives conduites selon les méthodes modernes; au contraire, de telles exploitations utilisant des pesticides sur une grande échelle ne cessent d'enregistrer des rendements croissants.

Les pesticides et les animaux sauvages

On raconte sans cesse que la vie sauvage est menacée par l'usage des pesticides, tout particulièrement celle du gibier. Les études sérieuses de tous les cadavres de gibier envoyés pour autopsie à l'Institut d'hygiène animale à Fribourg en Brisgau en République fédérale d'Allemagne ont montré que 93 % des animaux étaient morts de maladies. Au cours de la période 1960-1965, les pesticides n'ont été responsables que de 1,5 % des morts d'animaux examinés et, dans tous les cas, les pesticides avaient été mal employés.

Des résultats analogues ont été obtenus par plusieurs autres Instituts de recherche, qui ont examiné un total de plus de 10 000 pièces de gibier (8). Des études entreprises en Autriche sur des cadavres de gibier provenant de zones dans lesquelles les pesticides avaient été utilisés en grandes quantités ont montré qu'ils n'étaient pas en cause et que les raisons principales des morts étaient le heurt de véhicules, les maladies

infectieuses et l'infestation parasitaire. Chaque année en République Fédérale d'Allemagne, 300 000 cerfs, chevreuils, daims et lièvres sont tués par la circulation automobile.

Les pesticides ont été utilisés en grand depuis 25 ans pour la protection des récoltes. S'il y avait une réalité dans les accusations de destruction massive d'animaux sauvages, les effectifs de gibier devraient être fortement réduits à l'heure présente. C'est le contraire qui est vrai; on constate que les populations d'animaux gibiers augmentent sans cesse.

Une preuve en est donnée par la comparaison des pièces abattues dans la province de Rhénanie-Westphalie pendant les périodes de chasse de 1938-1939 et 1969-1970 (9) (Voir tableau).

Espèces	1938-1939	1969-1970	Différences
Cerf rouge	2 046	2 526	+ 23 %
Daim	82	876	+ 968 %
Chevreuil	36 735	55 691	+ 52 %
Sanglier	937	3 536	+ 277 %
Lièvre	221 000	229 400	+ 4 %
Lapin	480 000	292 740	- 39 %
Faisan et perdrix	346 000	408 955	+ 18 %
Canard sauvage	15 400	57 264	+ 272 %
Renard et blaireaux	17 500	17 827	+ 2 %

A l'exception des lapins, décimés par la myxomatose, toutes les espèces sont en plus grand nombre dans la période récente qui est celle de l'emploi intensif des pesticides modernes. Dans la région de Brunswick (Allemagne de l'Ouest) où l'usage des pesticides est particulièrement intensif, les études (10) concernant les conséquences de leur usage sur les populations de gibiers ont montré de façon surprenante que lors des années chaudes et sèches pendant lesquelles de grandes quantités d'insecticides avaient évidemment été utilisées, la densité du gibier était très élevée.

Les pesticides et les oiseaux

La situation n'est pas ici fondamentalement différente de celle du gibier. Bien entendu, les risques pour les petits animaux sont plus importants que pour les plus grands; cela tient au fait qu'en général plus petit est le corps et plus grande est la quantité de nourriture absorbée par unité de poids. Les allégations, selon lesquelles les pesticides sont un danger pour les oiseaux, touchent très vivement le public, peut-être parce que beaucoup de gens sont très sensibles à ce qui touche à cette catégorie d'animaux. Pendant ces dernières années, les populations de nombreuses espèces d'oiseaux gibiers ont augmenté de manière considérable; il en est de même de beaucoup d'oiseaux chanteurs, comme le merle. D'un autre côté, il y a aussi des espèces d'oiseaux dont les populations diminuent régulièrement ou qui sont même menacées d'extinction. Cela inclut en particulier certains oiseaux de proie, tel le faucon pèlerin en Europe et l'aigle chauve en Amérique, ce dernier étant l'emblème national des États-Unis passionne l'opinion publique américaine. Ce qui semble être ignoré, c'est que le nombre de ces oiseaux est en régression depuis longtemps, avant l'apparition des pesticides. Cela n'est pas surprenant étant donné les changements intervenus dans l'environnement: construction et circulation accrues, utilisation intensive de la terre et gênes venant de la montée du tourisme, privent ces sortes d'animaux des conditions nécessaires à leur vie. Il y a aussi la chasse abusive (au moins dans le temps) et, pire encore, le dénichage des jeunes. La renaissance de la fauconnerie comme sport à la mode a amené le développement d'un commerce de faucons et d'éperviers qui a pour conséquence le dénichage des nids.

Aux États-Unis, le programme de protection des espèces en danger du bureau des sports de plein air, des pêches et de la vie sauvage s'applique à 60 espèces d'oiseaux (11). Dans la liste des causes de la diminution du nombre d'oiseaux, les pesticides sont cités comme élément possible dans 4 cas : le balbuzard fluviatile, l'aigle chauve, le faucon pèlerin et le condor de Californie. De plus, la critique faite aux pesticides dans ces cas ne se réfère qu'aux pesticides persistants et l'on pense que la chaîne alimentaire joue un rôle.

On a souvent dit que les hydrocarbures chlorés se concentrant au fur et à mesure qu'ils s'élèvent dans la chaîne alimentaire, les oiseaux carnivores, qui sont au sommet de la pyramide, atteignent les concentrations les plus élevées et sont soumis à des dangers particuliers, d'où l'accusation que ces substances sont responsables du déclin du balbuzard fluviatile. De très fortes concentrations de D.D.T. dans le corps semblent affecter le métabolisme du calcium d'un petit nombre d'espèces d'oiseaux avec pour conséquence un amincissement des coquilles d'œufs qui se cassent pendant la couvaison ou quand les œufs sont retournés par les parents. Mais ceci ne s'applique qu'à de très hauts niveaux de résidus de D.D.T. et à un très petit nombre d'espèces. Les problèmes de cette sorte ne se posent pas à la suite de l'emploi d'insecticides qui se dégradent rapidement.

On trouve constamment dans la littérature l'affirmation, qui n'a jamais fait l'objet d'un examen sérieux, que le D.D.T. a été trouvé dans la graisse de pingouins de l'Antarctique (12). Cela est très étrange car personne ne sait d'où proviendrait ce D.D.T. En d'autres termes, les gens ont conclu à une contamination universelle s'étendant jusqu'à l'Antarctique, mais cette conclusion ne repose sur rien. Si tout le D.D.T. produit jusqu'à maintenant était dispersé de manière uniforme dans les dix premiers mètres de profondeur de tous les océans, la quantité de produit présente dans chaque mètre cube de cette épaisseur ne serait que de 0 gramme 000003. Il est inconcevable qu'un organisme quel qu'il soit puisse concentrer du D.D.T. à partir de telles dilutions. Les prétendus résidus des pingouins de l'Antarctique sont par conséquent entrés par une voie autre que celle d'une contamination à l'échelle mondiale.

* * *

La pollution de l'environnement est un problème d'importance vitale. On sait que nombreux sont les polluants créés par les activités de l'homme comprenant diverses formes de retombées industrielles, notamment les radiations. On doit chercher des remèdes

et on le fait. Mais désigner les pesticides, comme beaucoup le font, comme les principaux polluants de l'environnement, c'est porter sur la situation réelle un jugement erroné. Les pesticides peuvent certainement être dangereux s'ils sont mal utilisés ou sans précautions ; mais utilisés normalement, ils sont un allié et non un ennemi dans le combat pour préserver un environnement sain.

Bibliographie

- (1) Dorn W., Déclaration du Secrétaire d'État au Parlement allemand le 20 février 1970 sur une demande de membres du Parlement (le prince de Sayn Wittgenstein et autres) concernant la destruction de poissons dans le Rhin.
- (2) Anonymous. Das voreilige Fischsterben. Der Pflanzenarzt, 1967, 20, 137.
- (3) Baldwin N. S. and Saalfeld R. W., Commercial Fish Production in the Great Lakes, 1867-1960. Great Lake Fishery Commission, Technical Report n° 3 (1962) (with added annual supplements).
- (4) Manigold D. B. and Schulze J. A., Pesticide in selected western streams. A Progress Report. Pesticides Monitoring Journal, 1969, 3, 124.
- (5) Wurster S. F. Jr., D.D.T. reduces photosynthesis by marine phytoplankton. Science, 1962, 159, 1474.
- (6) Bowman M. C., Schlechter M. S. and Carter R. L., Behaviour of chlorinated insecticides in a broad spectrum of soil types. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 1965, 13, 360.
- (7) Bowman M. C., Young H. C. and Barthel W. F., Minimal concentrations of aldrin, dieldrin, and heptachlor in soil for control of white-fringed beetles as determined by parallel gas chromatographic and biological assays. Journal of Economic Entomology. 1965, 58, 896.
- (8) Ueckermann E., Pflanzenschutzmittelanwendung und Wild in der Bundesrepublik Deutschland. Document présenté au VII^e Congrès international de protection des plantes, Paris, 1970.
- (9) Secherling., Zur Wildstrecke 1969/1970 in Nordrhein-Westfalen. Wild und Hund, 1970, 73, 404.
- (10) Horn A. von., Wildverluste durch Gift. Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes. 1967, 19, 17.
- (11) Spencer D. A., An Ecologist views the Environment (1970). National Agricultural Chemical Association, Washington D.C.
- (12) George J. L. and Frear D. E. H., Pesticides in the Antarctic. Journal of Applied Ecology. 1966, 3, Suppl. 155.

Photochimie

IV. Photo-oxygénation et oxygène excité*

par Jean Rigaudy

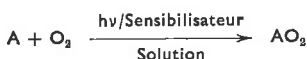
(Laboratoire de recherches organiques de l'E.S.P.C.I.,
Université de Paris VI, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris
Cedex 05)



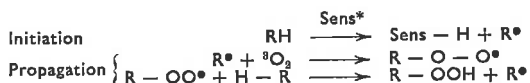
Il est connu depuis longtemps que sous les influences conjuguées de la lumière et de l'oxygène et en présence d'un sensibilisateur, les composés organiques peuvent subir des oxydations qui se rangent en deux grandes catégories : les autoxydations radicalaires photo-induites et les photo-oxygénations.

Si les deux types de réactions ont en commun le fait que

le produit primaire qui se forme est un hydroperoxyde ou un peroxyde, résultant de la fixation d'une molécule entière d'oxygène, elles diffèrent par leurs caractéristiques générales et en conséquence par leurs mécanismes (1).



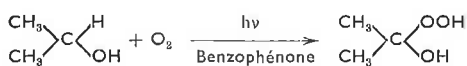
Dans les premières, les autoxydations radicalaires photo-induites, l'irradiation effectuée le plus souvent dans l'U.V., a un effet catalytique tel qu'un grand nombre de molécules se trouvent éventuellement transformées par l'absorption d'un seul quantum d'énergie lumineuse ($\Phi_{AO_2} \gg 1$). Cet effet catalytique s'explique par un mécanisme en chaînes, déclenché par une abstraction d'hydrogène (ou d'électron) par un sensibilisateur fortement réducteur à l'état excité. L'étape fondamentale du processus, schématisé ci-après, est la fixation sur un radical hydrocarboné d'une molécule d'oxygène dans son état fondamental triplet.



Parmi les exemples de ce type d'autoxydation, qui intéresse de nombreux composés organiques : hydrocarbures insaturés, alcools, aldéhydes, etc...

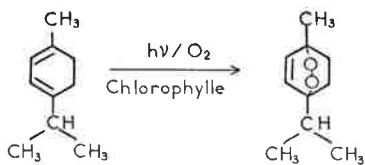
* Le prochain et dernier article de cette série traitera des applications industrielles de la photochimie.

on peut citer l'autoxydation de l'isopropanol sensibilisée par la benzophénone

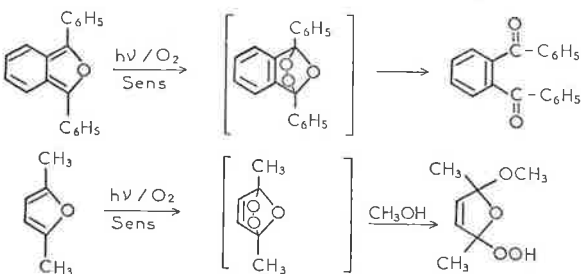


Il est fréquent que la fragilité des peroxydes primaires en fasse le point de départ de processus plus ou moins complexes de dégradation ou de polymérisation dont les conséquences technologiques sont très importantes, qu'elles soient bénéfiques comme le durcissement des huiles siccatives ou nuisibles comme la dégradation du caoutchouc, et depuis les recherches systématiques de Ch. Moureu et Ch. Dufraisse en 1917, on sait que ces réactions peuvent être inhibées par diverses classes de composés : phénols, amines aromatiques, etc..., qu'on appelle *anti-oxygènes*, et qui ont en fait la propriété d'interrompre les chaînes radicalaires. Les réactions de la seconde catégorie, les photo-oxygénations, s'effectuent généralement en présence d'un colorant ou d'un pigment naturel fluorescent, susceptible d'être porté dans un état excité par absorption d'un photon de lumière visible; le colorant, qui n'est pas détruit dans la réaction, sert de « sensibilisateur ». Ces réactions diffèrent des précédentes par le fait que leurs rendements quantiques ne dépassent jamais l'unité ($\Phi_{\text{AO}_2} \leq 1$).

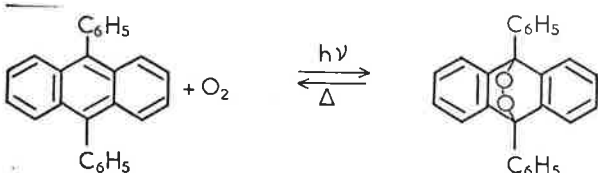
Un exemple typique en est la formation dans les plantes, de l'ascaridole, endoperoxyde-1,4 formé par une photo-oxygénation de l' α -terpinène, sensibilisée par la chlorophylle.



Outre les diènes homocycliques, de nombreux dérivés d'hétérocycles à cinq chaînons, parmi lesquels on peut citer le diphenyl-1,3 isobenzofuranne et le diméthyl-2,5 furanne, subissent de même l'addition photo-sensibilisée de l'oxygène en 1-4. Les endoperoxydes formés sont souvent instables, et peuvent se décomposer en dérivés carbonylés ou, en milieu alcoolique, donner leurs produits d'ouverture : les alcoxy-hydroperoxydes.

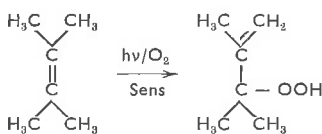


De plus, ainsi que l'ont montré pour la première fois Ch. Dufraisse et Dean (2), une *cyclo-addition 1-4* analogue s'effectue sur les positions les plus réactives des acènes, tels que le rubrène (tétraphényl-5,6,11,12 naphtacène) ou le diphenyl-9,10 anthracène, qui présentent une double singularité, celle de pouvoir jouer eux-mêmes le rôle de photo-sensibilisateurs et de se prêter par suite à une oxygénation par *irradiation directe*, et celle de fournir très souvent des endoperoxydes aptes à régénérer de l'oxygène par pyrolyse.



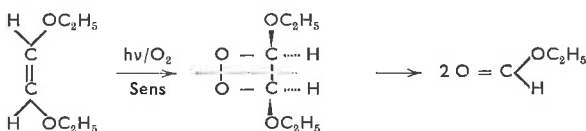
Plus récemment, deux types différents de photo-oxygénations sensibilisées ont été découverts et étudiés en détail :

a) l'hydroperoxydation photosensibilisée des oléfines, qui entraîne une migration complète de la double liaison et qu'on peut envisager comme une *cyclo-addition 1-3*,

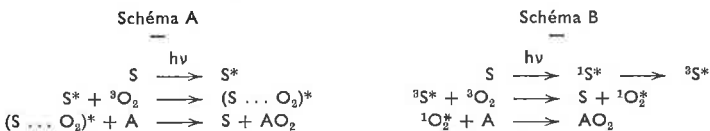


et,

b) l'addition photosensibilisée d'oxygène sur la double liaison d'oléfines enrichies en électrons ou *cyclo-addition 1-2*, qui conduit à des dioxétannes-1,2, composés très instables car riches en énergie, lesquels subissent facilement une scission en deux fragments carbonylés

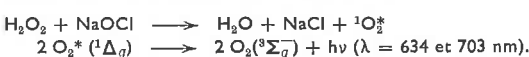


Si le mécanisme de ces réactions est resté incertain pendant longtemps, il fut toutefois bientôt admis qu'elles impliquaient une *activation de l'oxygène* et non pas du substrat, et deux théories restèrent en présence : la première, proposée indépendamment par Schönberg (3), Terenin (4) et Schenck (5) et figurée sur le schéma A, admettait que le transfert de l'oxygène était assuré par un complexe transitoire sensibilisateur-oxygène à l'état excité tandis que la seconde (schéma B), suivant une suggestion ancienne de Kautsky (6) supposait que l'intermédiaire réactif était la molécule d'oxygène elle-même, excitée dans un état métastable singulet par un transfert d'énergie électronique.



L'hypothèse de Kautsky était basée sur l'observation que l'excitation de molécules de sensibilisateur absorbées sur des particules de gel de silice pouvait provoquer l'oxygénation de molécules d'accepteur fixées sur un lit distinct de particules identiques, physiquement séparées des précédentes. De cette expérience, reproduite récemment avec un dispositif dans lequel les molécules de sensibilisateur et d'accepteur sont déposées sur les faces opposées d'un film de stéarate d'épaisseur variable (7), on pouvait conclure qu'une espèce métastable, susceptible de migrer en phase gazeuse, était responsable de l'oxygénation. Kautsky avait suggéré qu'il s'agissait de molécules d'oxygène excité à l'état singulet, toutefois cette hypothèse demeura négligée pour diverses raisons au profit du mécanisme impliquant un complexe sensibilisateur-oxygène.

La situation changea du tout au tout en 1963-1964, à la suite des études spectroscopiques de Khan et Kasha (8), puis d'Arnold, Ogryzlo et Witzke (9) qui établirent que la luminescence rouge accompagnant la production d'oxygène dans la décomposition de l'eau oxygénée par l'hypochlorite de sodium était due à la désactivation radiative simultanée d'une *paire* de molécules d'oxygène singulet, associées transitoirement dans un complexe de collision (« dimol emission »)



La relation entre ce résultat et le mécanisme de la photo-oxygénation fut rapidement réalisée par

Foot et Wexler (10) qui montrèrent que le système $H_2O_2 - NaOCl$ constituait un réactif permettant d'oxygéner différents substrats organiques et, fait plus important, que les produits d'oxygénation et leur distribution étaient les mêmes que ceux qu'on observait dans l'oxygénation photosensibilisée de ces substrats. Simultanément, Corey et Taylor (11) démontrèrent que des molécules d'oxygène singulet produites par une décharge électrique de fréquence radio présentaient un pouvoir d'oxygénation similaire. Il devenait possible de déduire de ces comparaisons que l'oxygène singulet était probablement l'intermédiaire réactif dans les oxygénations photosensibilisées, ainsi que Kautsky l'avait proposé.

Les nombreux travaux effectués à la suite de ces observations au cours des dernières années ont conduit la plupart des auteurs à admettre que l'oxygène singulet joue un rôle central dans un grand nombre de photo-oxygénations de composés organiques simples, sans qu'on puisse exclure dans certaines conditions particulières ou avec certains « sensibilisateurs », la mise en œuvre d'autres mécanismes et, en particulier, la participation d'espèces peroxydiques transitoires formées par union du « sensibilisateur » excité avec l'oxygène.

Nous traiterons en premier lieu les principaux aspects de la chimie de l'oxygène singulet en raison du grand nombre de phénomènes dans lesquels il paraît directement ou indirectement impliqué et qui incluent à côté des photo-oxygénations, les réactions d'ozonolyse, les décompositions de peroxydes, etc... réservant pour la fin l'examen des photo-oxygénations qui s'effectuent par d'autres mécanismes. Mentionnons dès l'abord que l'actualité du sujet a suscité la publication de nombreuses revues ou articles détaillés qui sont consacrés essentiellement à la photo-oxygénation (12, 13, 14, 15) ou qui traitent simultanément des propriétés physiques et chimiques de l'oxygène singulet (16, 17, 18).

Les divers états de la molécule d'oxygène

Pour ce qui est des états électroniques, deux faits essentiels sont à noter, qui déterminent l'originalité du comportement chimique de la molécule d'oxygène :

a) tout d'abord le caractère triplet de l'état fondamental (désigné par $^3\Sigma_g^-$) qui apparente celui-ci à un « diradical » et justifie son paramagnétisme et son aptitude à se combiner aux radicaux carbonés.

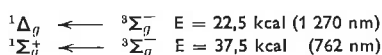
b) ensuite l'existence de deux états électroniquement excités, singulets, désignés par $^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$, qui possèdent de faibles suppléments d'énergie, respectivement de 22,5 et 37,5 kcal/mole (voir figure 1).

Ces divers états diffèrent par la manière dont 2 des 16 électrons de la molécule se situent dans les plus hautes orbitales occupées qui sont deux orbitales anti-liantes dégénérées (c'est-à-dire de même énergie) π_x^* et π_y^* .

États de la molécule d'oxygène	Répartition des électrons dans les plus hautes orbitales occupées	Suppléments d'énergie
Second état excité ($^1\Sigma_g^+$)	$\uparrow \quad \downarrow$	37,5 kcal
Premier état excité ($^1\Delta_g$)	$\uparrow \downarrow \quad \uparrow \downarrow$	22,5 kcal
État fondamental ($^3\Sigma_g^-$)	$\uparrow \quad \uparrow$	

Figure 1.

Les *transitions radiatives* entre ces états, qui fixent les valeurs suivantes des différences d'énergie :



ne peuvent être observées (en absorption et en émission) que sur la molécule d'oxygène isolée, dans la haute atmosphère [car à concentration notable, il intervient en effet la désactivation radiative *par paires* qu'on a précédemment mentionnée (voir figure 2)].

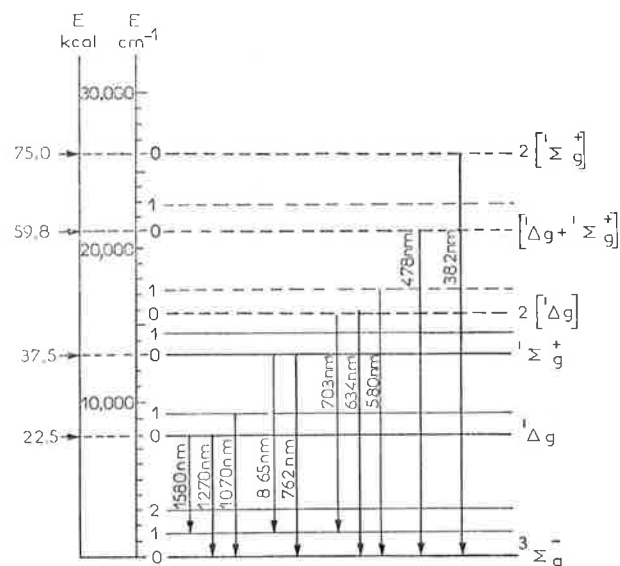


Figure 2.

Transitions radiatives entre les états excités et l'état fondamental de la molécule d'oxygène (16).

De plus, en raison de la différence de multiplicité entre l'état fondamental ($^3\Sigma_g^-$) et les deux états excités ($^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$), la probabilité de ces transitions reste très réduite, car elles sont interdites en théorie. Les intensités correspondantes sont par suite très faibles et deux conséquences importantes en résultent :

a) l'excitation de l'oxygène par irradiation directe est un processus peu efficace;

b) la durée de vie des molécules dans les états excités singulets doit être exceptionnellement longue. La mesure des coefficients d'absorption intégrés pour ces transitions conduit effectivement à attribuer des durées de vie « radiative » de 45 minutes à l'état $^1\Delta_g$ et de 7 à 12 secondes à l'état $^1\Sigma_g^+$. En réalité les durées de vie observées sont beaucoup plus courtes du fait des collisions avec les autres molécules, et en phases condensées, elles apparaissent même très courtes puisqu'elles sont estimées en moyenne à $\tau(^1\Sigma_g^+) \approx 10^{-9}$ s et $\tau(^1\Delta_g) \approx 10^{-3}$ s (voir ci-dessous).

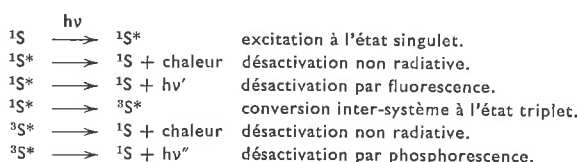
Les divers modes de production de l'oxygène singulet

On connaît maintenant de nombreux processus qui aboutissent à la production de molécules d'oxygène excitées à l'état singulet. On peut les classer de la manière suivante :

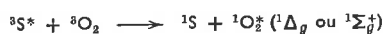
A. Processus photochimiques

A.1. Photosensibilisation

C'est le processus qui est mis en œuvre dans les réactions de photo-oxygénation et qui implique, ainsi qu'on l'a vu précédemment, un transfert d'énergie électronique de la molécule de sensibilisateur excité à l'oxygène. En l'absence d'oxygène, la suite des processus photo-physiques que peut subir le sensibilisateur est la suivante (avec S = sensibilisateur) :

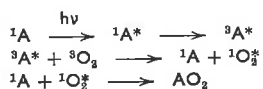


En présence d'oxygène, on observe très fréquemment des désactivations de l'état excité singulet (extinction de la fluorescence) et de l'état triplet (extinction de la phosphorescence) et il a pu être établi que le transfert d'énergie électronique à une molécule d'oxygène fondamental, selon le bilan :



est le principal mécanisme de désactivation des états triplets. La désactivation des états singulets résulterait d'un effet d'accroissement du rendement de la conversion inter-système, mais ne conduirait pas *directement* à la production de molécules d'oxygène singulet.

Le rôle fondamental joué par les états triplets dans le transfert d'énergie électronique à l'oxygène explique l'emploi comme photo-sensibilisateurs de colorants de la série du xanthène, porteurs d'halogènes (atomes lourds) et ayant par suite des rendements de conversion inter-système singulet \rightarrow triplet ($\varphi_{S \rightarrow T}$) élevés, tels que l'éosine (tétrabromo-fluorescéine), l'érythrosine (tétra-iodo fluorescéine) ou le rose Bengale (tétra-iodo-tétrachloro-fluorescéine). De nombreux autres colorants ou pigments sont utilisables, les caractéristiques requises étant, à côté d'un rendement élevé de passage à l'état triplet, une durée de vie du triplet aussi grande que possible, et évidemment un coefficient d'absorption important et une faible tendance intrinsèque à l'oxydation ou à l'abstraction d'hydrogène (réactions qui s'accompagnent de décoloration). L'énergie de l'état triplet ne doit pas non plus être par trop supérieure à celles des deux états singulets de O_2 (22,5 kcal/mole pour ${}^1\Delta_g$ et 37,5 kcal/mole pour ${}^1\Sigma_g^+$). A côté des colorants xanthéniques, on utilise ainsi des porphyrines (chlorophylles, hématoportrophyrine, tétraphénylporphine zinc), des thiazines (bleu de méthylène), des acridines et des composés aromatiques ou hétéro-aromatiques, tels que le binaphtylène-thiophène. Parmi ceux-ci, les dérivés anthracéniques ou naphtacéniques, tels que le rubrène, et certains hétérocycles, qui jouent simultanément le rôle de sensibilisateurs et de substrats, sont à distinguer; leur comportement s'interprète comme suit :



Le transfert d'énergie électronique qui conduit à la formation d'oxygène excité peut s'effectuer en phase gazeuse avec un photo-sensibilisateur tel que le naphthalène (19); on conçoit par suite que des concentrations non négligeables de cet oxygène réactif puissent apparaître dans des atmosphères polluées, fortement chargées en composés aromatiques.

On ne dispose pas d'informations sur la nature, ${}^1\Delta_g$ ou ${}^1\Sigma_g^+$, des molécules d'oxygène singulet formées par ces transferts d'énergie et la prédiction théorique que les sensibilisateurs ayant des niveaux triplets à haute énergie ($E_T > 38$ Kcal/mole) donneraient plus d'oxygène ${}^1\Sigma_g^+$ que de ${}^1\Delta_g$ n'a pu être vérifiée jusqu'à présent.

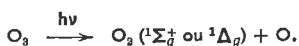
A.2. Excitation optique directe

Pour son intérêt théorique plutôt que pratique, il faut mentionner que la photo-oxygénation peut résulter d'une excitation photochimique directe de l'oxygène dissous sous haute pression dans un substrat organique inerte. Ainsi Evans (20) a constaté qu'il était possible de photo-oxygéner du diméthyl-9,10 anthracène ou du diphenyl-1,3 isobenzofuranne, dissous dans $CCl_2F - CFCl_2$ sous une pression d'oxygène de

2 000 psi, en utilisant la lumière émise par un laser He — Ne dont la longueur d'onde (6 238 Å) coïncide presque exactement avec la bande d'absorption associée à la transition $2 O_2 ({}^3\Sigma_g^-) \rightarrow 2 O_2 ({}^1\Delta_g)$; l'oxygène singulet est alors la seule espèce excitée présente dans la solution.

A.3. Photolyse

Bien que d'un intérêt limité pour préparer de grandes quantités d'oxygène excité, la photolyse de l'ozone à 2 537 Å en phase gazeuse peut aboutir à la formation des deux types d'oxygène singulet, à côté d'oxygène atomique (17).

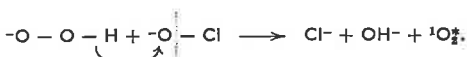


B. Processus chimiques

Les méthodes chimiques connues à l'heure actuelle de génération d'oxygène singulet ont pour la plupart un intérêt essentiellement théorique. Les principales sont les suivantes :

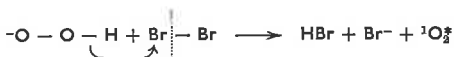
B.1. L'oxydation hétérolytique de l'eau oxygénée

Cette méthode a joué un rôle important dans la chimie de l'oxygène singulet puisqu'elle a fourni pour la première fois la preuve que celui-ci pouvait être impliqué dans les photo-oxygénations (voir Introduction). La technique utilisée par Foote et Wexler (10), est basée sur le processus suivant :



Elle consiste à ajouter goutte à goutte de l'hypochlorite de sodium à une solution alcaline refroidie d'un accepteur A contenant un excès d'eau oxygénée. Lorsqu'on opère dans les alcools, et en particulier dans le méthanol, avec une concentration suffisamment élevée d'accepteur (0,1 M), les rendements en produits de photo-oxygénation (AO_2) peuvent atteindre 80 %. Toutefois, l'intérêt pratique de la méthode se trouve fréquemment réduit par les difficultés soulevées par la mise en solution des substrats et par les réactions parasites que peuvent donner les agents oxydants et les nucléophiles présents dans le milieu.

McKeown et Waters (21) ont montré que la décomposition hétérolytique de l'eau oxygénée se produit également sous l'action d'autres oxydants, tels que les peracides ou le brome. Avec ce dernier la réaction s'accompagne, comme la précédente, de la



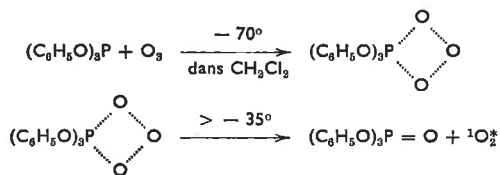
luminescence rouge (à 634 et 703 nm) caractéristique de la désactivation de $O_2^* ({}^1\Delta_g)$ et peut être utilisée, dans un système à deux phases, pour photo-oxygéner partiellement des substrats tels que les anthracènes. Les réactions secondaires dues au brome en limitent évidemment beaucoup la portée pratique.

B.2. La décomposition des adduits de l'ozone

L'ozone est connu pour réagir sur certains substrats (amines, phosphines, sulfures, etc...) en fournissant des produits dans lesquels un seul atome d'oxygène se trouve finalement incorporé au substrat; les deux autres atomes d'oxygène de l'ozone se retrouvant habituellement sous forme d'oxygène moléculaire. C'est le cas des phosphites et en particulier des phosphites

d'aryles qui forment avec l'ozone des adduits 1-1 stables à basse température se décomposant par réchauffement en phosphates.

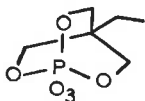
Utilisant l'adduit de l'ozone avec le phosphite de triphényle, stable à -78° dans CH_2Cl_2 , mais qui se décompose notablement à partir de -35° , Murray et Kaplan (22) ont pu établir que l'oxygène dégagé devait se trouver à l'état singulet puisqu'il fournissait avec divers accepteurs les mêmes produits que ceux qu'on obtenait par les autres méthodes, en particulier par oxygénation photosensibilisée.



Une mise en évidence par R.P.E. est venue ensuite confirmer ce résultat, et, ce mode de production d'oxygène singulet, susceptible de contrôle par la température et exempt de réactifs parasites, semble particulièrement avantageux. Une certaine prudence s'impose toutefois dans les conclusions qu'on peut déduire de son emploi dans les oxygénations car il a été montré que les oléfines très réactives, telles que le tétraméthyléthylène (23) ou les diéthoxy-1,2

éthylènes (24), réagissent avec l'adduit $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}_3$ à des températures très inférieures à celle à laquelle celui-ci commence à se décomposer. Bien que les produits isolés soient de même nature que ceux qui se forment par action de l'oxygène singulet, les différences de réactivité vis-à-vis de différents substrats ou l'absence de stéréospécificité, ont conduit à admettre qu'il s'agissait d'un second mécanisme de peroxydation, distinct de celui qui implique l'oxygène excité libre.

Si les phosphites d'alkyle, tels que le phosphite de triéthyle, forment avec l'ozone des adduits plus instables que ceux des phosphites d'aryle, il a été montré (25) qu'un phosphite bicyclique, l'éthyl-4 trioxa-2,6,7 phospho-1 bicyclo[2,2,2] octane, fournit un adduit 160 fois plus stable que le phosphite de triphényle à 10°



et qui peut constituer une source avantageuse d'oxygène singulet, d'autant plus que le phosphate correspondant s'avère complètement insoluble dans divers solvants et en particulier dans le benzène. D'autres phosphites polycycliques doivent se révéler aptes à donner des adduits de stabilité plus grande encore.

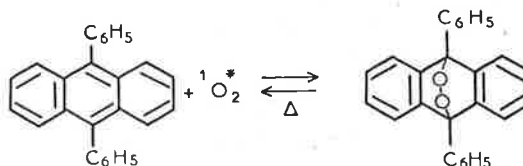
Des composés beaucoup moins réactifs que les précédents tels que des hydrocarbures saturés, des alcools ou des éthers, qui absorbent l'ozone à basse température, paraissent susceptibles de présenter un comportement analogue à celui des phosphites. Ainsi, une solution préparée à -70° , -80° par absorption d'ozone dans l'oxyde di-isopropylique libère par réchauffement vers -10° de l'oxygène très probablement singulet puisqu'il est apte à peroxyder le rubrène (26). L'interprétation la plus probable fait appel à un hydro-trioxyde intermédiaire instable qui se scinderait en acétone, alcool isopropylique et oxygène singulet.

B.3. La décomposition thermique des endoperoxydes

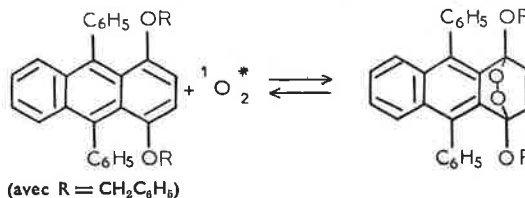
Il a été signalé que les endoperoxydes transannulaires ou « photo-oxydes » d'acènes tels que le rubrène ou le diphenyl-9,10 anthracène se dissocient plus ou moins

complètement par chauffage en régénérant le composé de départ et de l'oxygène moléculaire. Cette dissociation se justifie évidemment par le gain d'énergie qui accompagne le rétablissement de la structure aromatique et on la retrouve, plus aisée encore, et même dès la température ambiante, chez les photo-oxydes naphthaléniques (27, 28) ou chez ceux qui dérivent de systèmes très stabilisés comme le pentaphénylpyrrole (29).

Wasserman et Scheffer (30) ont montré que la dissociation du photo-oxyde de diphenylantracène au reflux d'un solvant tel que le benzène ou le chloroforme, en présence de divers accepteurs (tétraméthyléthylène, diphenylisobenzofuranne, etc...) conduit à des peroxydes identiques à ceux qu'on obtient par photo-oxygénation.



Il en est de même d'ailleurs des photo-oxydes 1-4 d'anthracènes dialcoylés en 1-4, qui se décomposent à basse température et peuvent se révéler plus commodes que le précédent (31).

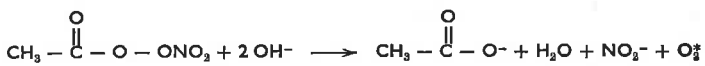


On suppose que ces transferts mettent en jeu des molécules d'oxygène excité à l'état libre bien que la démonstration spectroscopique n'en ait pas été apportée jusqu'à présent.

B.4. Décomposition d'autres composés peroxygénés

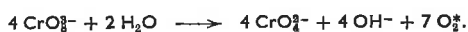
Des composés peroxygénés divers, qui se décomposent en libérant de l'oxygène moléculaire, sont susceptibles de constituer des sources d'oxygène singulet.

Ainsi le nitrate de peracétyle (P.A.N.), important constituant du « brouillard chimique » (smog), qui se décompose en présence de base selon le schéma suivant :



pourrait libérer l'oxygène à l'état excité, ce qui expliquerait son grand pouvoir oxydant (32).

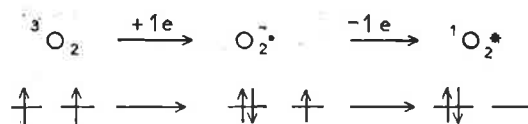
Il a été supposé que des complexes oxygénés ou des persels de divers métaux de transition pourraient relâcher l'oxygène à l'état singulet (33) et cette prédiction est apparemment vérifiée par le perchromate de potassium dont la décomposition en solution aqueuse libère un oxygène qui, d'après sa réactivité chimique et l'émission lumineuse qu'il provoque, doit se trouver à l'état singulet (34).



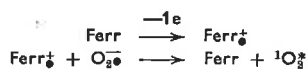
B.5. L'oxydation de l'ion superoxyde

L'anion superoxyde O_2^- est une autre source potentielle d'oxygène singulet car la perte d'un électron de spin approprié peut conduire à de l'oxygène moléculaire, soit dans son état fondamental, soit dans un état excité

singulet comme le montre le schéma suivant :



Mayeda et Bard (35) ont récemment apporté une preuve chimique que le transfert d'un électron de l'anion superoxyde au cation ferricinium s'accompagnait de la production de ferrocène et d'oxygène singulet.



Les deux ions radicaux étaient produits électrochimiquement et alternativement dans la même solution, en faisant varier le potentiel d'électrodes entre le potentiel de réduction de l'oxygène et le potentiel d'oxydation du ferrocène. L'oxygène singulet était capté par l'un des meilleurs accepteurs, le diphényl-1,3 isobenzofuranne, qui se trouvait transformé en *o*-dibenzoylbenzène comme dans la photo-oxygénation.

C. Autres sources d'oxygène singulet

La production d'oxygène singulet à la surface de métaux a été mise en évidence dans différentes conditions (voir 17), toutefois nous ne mentionnerons ici que :

La décharge électrique à des fréquences radio dans un courant d'O₂ (10 à 100 Mc) (17) qui constitue l'une des sources les plus appropriées d'oxygène singulet pour les études spectroscopiques. La fraction d'oxygène excité produite peut varier de 5 à 25 %. On a démontré la formation d'O₂(¹Σ_g⁺) à côté d'O₂(¹Δ_g), dans la décharge, et il apparaît également dans le courant gazeux, en concentrations notables, de l'oxygène atomique, qu'on peut éliminer par absorption par un dépôt d'oxyde mercurique, et de l'ozone, qui peut se trouver consommé par réaction sur l'oxygène excité ou l'oxygène atomique.

La désactivation de l'oxygène singulet (¹Δ_g) qui réduit rapidement sa concentration et la présence éventuelle d'espèces « contaminantes » ont limité beaucoup jusqu'à présent l'application de la méthode aux oxygénations, malgré la mise au point de réacteurs spéciaux (36).

Caractérisations de l'oxygène singulet

Si l'on dispose de méthodes variées et assez satisfaisantes pour caractériser l'oxygène singulet en phase gazeuse, il n'en est pas de même en solution où sa présence est presque toujours déduite des produits que donnent divers substrats réactifs.

En phase gazeuse, les principales méthodes (17, 18) sont :

- la résonance paramagnétique (l'état ¹Δ_g étant paramagnétique du fait de son moment orbital angulaire) ;
- la spectroscopie d'émission qui permet d'observer, aux faibles concentrations, la désactivation des molécules isolées : ¹Δ_g à 1 270 nm et ¹Σ_g⁺ à 762 nm, et aux fortes concentrations, celle des dimères 2(¹Δ_g) à 634 et 703 nm ;
- la photo-ionisation, car les molécules d'oxygène excité ont des potentiels d'ionisation de 1 à 1,6 eV inférieurs à celui de la molécule d'oxygène fondamental (12,5 eV). Cette méthode n'est pas utilisable en présence de molécules ayant de faibles potentiels d'ionisation (< 11 eV) comme celles des composés organiques ;

d) la spectrométrie de masse, également basée sur les différences de potentiels d'ionisation mais d'utilisation difficile ;

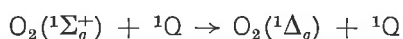
e) la calorimétrie, qui mesure la chaleur dégagée par la désactivation des molécules d'oxygène excité sur un fil métallique chaud, mais présente l'inconvénient de ne pas être spécifique.

En solution, l'obtention de peroxydes dérivant des substrats par une cycloaddition d'oxygène singulet n'est pas une preuve absolue de l'intervention de celui-ci car il est connu que certaines photo-oxygénations ou oxygénations qui se déroulent par d'autres mécanismes peuvent aboutir aux mêmes composés. Avant de conclure que l'oxygène singulet est l'espèce réactive, il est par suite nécessaire de s'assurer que la répartition des produits ou que la réactivité d'une gamme donnée de substrats est bien celle qu'on a établie dans une oxygénation qui s'effectue par O₂^{*} (¹Δ_g), par exemple avec le système H₂O₂ + NaOCl.

Désactivation de l'oxygène singulet : durée de vie

Diverses études ont montré qu'en phase gazeuse la constante de vitesse de désactivation de O₂(¹Σ_g⁺) est de l'ordre de 10⁸ à 10⁹ l.M⁻¹ s⁻¹, tandis qu'elle se situe pour O₂(¹Δ_g) vers 10³ à 10⁴ l.M⁻¹ s⁻¹ (voir 18).

Cette différence de 10⁵ s'expliquerait par le fait que O₂(¹Σ_g⁺) peut être rapidement transformé par collisions en O₂(¹Δ_g) selon



tandis que pour O₂(¹Δ_g), la réaction qui s'accompagne d'un changement de spin :



se trouverait ralentie, excepté sans doute avec les désactivateurs paramagnétiques, parmi lesquels il faut ranger l'oxygène à l'état fondamental.

En solution, l'extrapolation des résultats précédents et les déterminations expérimentales indiquent que les deux espèces doivent être rapidement désactivées, les durées de vie étant ≤ 10⁻¹⁰ s pour O₂(¹Σ_g⁺) et de l'ordre de 10⁻⁵ s pour O₂(¹Δ_g). Pour qu'il y ait compétition avec un substrat donné, O₂(¹Σ_g⁺) devrait par suite réagir 10⁵ plus vite que O₂(¹Δ_g).

Selon Kearns et Khan (37), les sensibilisateurs ayant des énergies d'état triplet se situant entre 22 et 38 Kcal/mole ne produiraient que O₂(¹Δ_g), ceux pour lesquels les énergies se situent entre 38 et 45 Kcal/mole pourraient produire en outre des proportions variables de O₂(¹Σ_g⁺), allant de 0 à 90 %, et ceux pour lesquels l'énergie des états triplets se situe au-dessus de 45 Kcal/mole donneraient un mélange contenant approximativement 10 % de O₂(¹Δ_g) et 90 % de O₂(¹Σ_g⁺). Toutefois on n'a trouvé aucune variation dans la distribution des produits ou dans les réactivités relatives des accepteurs avec une gamme de sensibilisateurs dont les énergies triplets vont de 34,0 à 66,5 Kcal/mole ; O₂(¹Δ_g) semble par suite être la seule espèce active à considérer en solution.

Merkel et Kearns ont récemment mis au point une méthode spectroscopique utilisant l'addition sur un accepteur coloré, le diphényl-1,3 isobenzofuranne, qui permet de mesurer directement la durée de vie de O₂(¹Δ_g) en solution (38). Les valeurs trouvées vont de 2 μs dans H₂O à 700 μs dans CCl₄, avec la valeur élevée de 200 μs dans CS₂, solvant reconnu depuis longtemps comme étant très favorable aux photo-oxygénations (39). La durée de vie (et par suite, la vitesse de photo-oxygénation) serait également multipliée par 10 quand on passe de H₂O à D₂O (40).

Divers composés ou classes de composés ont été reconnus comme étant des désactivateurs particulièrement efficaces de $O_2(^1\Delta_g)$; ils manifestent un fort effet retardateur sur les photo-oxygénations, qui peut être facilement mis en évidence avec des substrats colorés, tels que le rubrène ou le diphényl-1,3 isobenzofuranne. On peut par suite les considérer comme doués du caractère « anti-oxygène excité ».

Le β -carotène et d'autres caroténoïdes totalement conjugués, à forte condensation en carbone (≥ 30 C) désactivent très efficacement l'oxygène excité sans subir de transformation chimique notable, alors que des caroténoïdes de plus faible masse moléculaire se combinent chimiquement à lui (voir 15 et 18). Ainsi en présence d'une quantité équimoléculaire de β -carotène, une seule molécule d'oxygène singulet sur 10 000 réagirait avec le méthyl-2 pentène-2, et l'on calcule qu'une seule molécule de β -carotène peut désactiver de 250 à 1 000 molécules d'oxygène singulet. Il semble probable que cette extraordinaire efficacité soit due au faible supplément d'énergie du premier niveau triplet du β -carotène (< 25 kcal) qui se prête par suite au transfert électronique suivant :



(ce transfert est essentiellement l'inverse de celui qui est mis en jeu dans la production de O_2^* singulet).

Cette désactivation aurait des implications photo-biologiques fort importantes, les caroténoïdes naturels étant ainsi capables de protéger les organismes utilisant la photo-synthèse contre les effets destructeurs de la chlorophylle, qui est l'un des plus actifs sensibilisateurs de photo-oxygénation.

D'autres composés, susceptibles de réagir plus ou moins rapidement pour leur propre compte avec $O_2(^1\Delta_g)$, sont également de puissants désactivateurs. C'est le cas de certains thio-éthers, comme le sulfure d'éthyle, et surtout des amines tertiaires (triéthylamine, éthyl-diisopropylamine, N,N,N',N'-tétraméthyléthylène diamine, etc...) parmi lesquelles le diaza-1,4 bicyclo[2,2,2] octane (D.A.B.C.O.) se distingue par sa faible réactivité intrinsèque (41).



Diaza-1,4 bicyclo[2,2,2] octane (D.A.B.C.O.).

Le mécanisme par lequel les amines désactivent $O_2(^1\Delta_g)$ n'est pas connu, bien qu'il paraisse probable que des états transitoires du type transfert de charge soient impliqués dans le processus.

Selon des résultats récents (42), la stabilisation vis-à-vis d'une attaque par $O_2(^1\Delta_g)$ se révélerait plus efficace encore lorsque le groupement amine tertiaire est incorporé comme substituant dans la molécule d'un substrat photo-oxydable que lorsqu'il agit comme désactivateur externe.

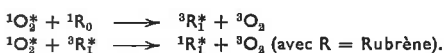
Oxygène singulet et chimiluminescence (voir 18)

La désactivation de l'oxygène singulet par transfert d'énergie électronique à une autre molécule, telle qu'elle est envisagée dans le cas du β -carotène, pose en outre le problème du rôle de l'oxygène singulet dans les phénomènes de chimiluminescence, qui ont depuis toujours intrigué les expérimentateurs mais dont les mécanismes sont restés inexplicables jusqu'à une date récente. Il est certain que plusieurs processus différents peuvent être responsables de ces émissions lumineuses, tels que des recombinaisons de radicaux, des recombinaisons cation-anion, ou encore la

décomposition thermique de certains peroxydes cycliques, comme les dioxétannes (voir plus loin). Ils peuvent impliquer aussi des transferts d'énergie à partir d'espèces électroniquement excitées.

Dans le cas de l'oxygène excité, divers travaux ont montré qu'un tel transfert d'énergie électronique peut sensibiliser la fluorescence du rubrène et de la violanthrone, en phase gazeuse ou en solution. Compte tenu du niveau du premier état excité singulet du rubrène, voisin de 53 Kcal, et de la faible énergie d'activation, évaluée par variations de température, de l'ordre de 6,5 kcal/mole, le transfert doit nécessiter l'intervention de deux molécules d' $O_2(^1\Delta_g)$ ($E = 22,5$ Kcal/mole) et c'est bien ce qui a été trouvé expérimentalement.

Deux mécanismes ont été invoqués pour expliquer ces résultats, soit un transfert à partir d'une *paire* de molécules d' $O_2(^1\Delta_g)$, analogue à celle qu'on admet dans la désactivation radiative ($\lambda_{\text{émis}} = 634$ nm), soit une suite de deux transferts consécutifs, permis d'après les spins, qui serait le plus probable.



Cette possibilité d'une intervention de $O_2(^1\Delta_g)$ dans les phénomènes de chimiluminescence étant établie, il serait souhaitable d'en poursuivre l'étude et en particulier de trouver des systèmes dans lesquels on puisse écarter toute compétition avec d'autres processus aboutissant à une émission lumineuse.

Les réactions chimiques de l'oxygène singulet

Ainsi qu'on l'a signalé dans l'introduction, la photo-oxygénation et les réactions chimiques de l'oxygène singulet ont fait l'objet au cours des dernières années de nombreuses revues qui permettent au chimiste organicien d'acquérir facilement une connaissance détaillée de la question. Il faut mentionner principalement les articles de Gollnick et Schenck en 1967 (12), puis de Gollnick en 1968 (13), et enfin la revue toute récente, en 1973, de Denny et Nickon (15), particulièrement utile par la compilation complète qu'elle comporte de la littérature publiée dans ce domaine. Les aspects mécanistiques ont été également traités par Foote (14) et par Kearns (18, 43) lequel a utilisé les orbitales moléculaires et les diagrammes de corrélation d'états pour prédire les règles de sélection dans les additions concertées de l'oxygène singulet.

Nous nous bornerons par suite à l'exposé des principes généraux et des problèmes de mécanisme.

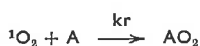
Aspects cinétiques et réactivités

La cinétique de la photo-oxygénation a été précisée par le groupe de Schenck et par d'autres chercheurs. L'espèce réactive $O_2(^1\Delta_g)$ produite chimiquement ou par photosensibilisation [un complexe (Sens- O_2) serait cinétiquement équivalent] peut subir deux réactions compétitives :

a) une désactivation conduisant à l'état fondamental



b) une addition sur le substrat conduisant au peroxyde



Dans ce schéma, le traitement cinétique de l'état stationnaire conduit à l'expression suivante pour le

rendement quantique Φ_{AO_2} de formation du produit :

$$\Phi_{AO_2} = K \frac{kr[A]}{kd + kr[A]} \text{ ou}$$

$$\frac{1}{\Phi_{AO_2}} = \frac{1}{K} \left(1 + \frac{\beta}{[A]} \right) \text{ avec } \beta = \frac{kd}{kr}$$

où K est le rendement quantique ou le rendement chimique de formation de $^1O_2^*$. Il est évident que si $kr[A] \gg kd$ la réaction est d'ordre 0 en [A] et $\Phi = K$ et que si $kr[A] \ll kd$, la réaction est du premier ordre en [A] et $\Phi \ll K$.

Les valeurs de kr varient avec les accepteurs et ne peuvent être calculées exactement que lorsqu'on connaît kd dans le même solvant, ce qui semble possible maintenant (38, 39). En fait, la valeur plus facile à déterminer expérimentalement est celle du rapport

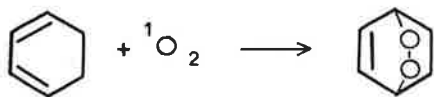
$$\beta = \frac{kd}{kr} \text{ qui permet d'accéder, par des expériences de}$$

compétition, aux valeurs relatives de kr pour différents accepteurs placés dans les mêmes conditions réactionnelles. On peut noter que le terme β est d'autant plus petit que le substrat est plus réactif.

Ce traitement appliqué à diverses séries a montré que les réactivités relatives pouvaient varier dans de très larges limites, par exemple de 1 à 10^5 dans le cas des mono-oléfines où la similitude des valeurs de β dans l'oxygénation photochimique d'une part et chimique d'autre part, confirmait l'intervention d'une même espèce réactive, en l'occurrence $^1O_2(^1\Delta_g)$.

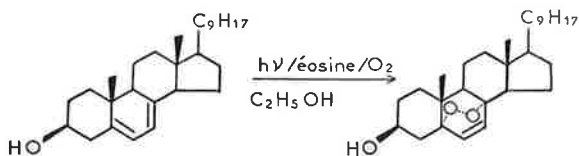
Cyclo-additions 1-4 : additions sur les diènes conjugués et les dérivés aromatiques

La fixation d'oxygène singulet sur les diènes conjugués cycliques conduit en général de manière univoque à des épidioxydes-1,4 et bien qu'on ne dispose pas d'informations détaillées sur son mécanisme, elle est considérée comme étroitement analogue aux additions thermiques, selon Diels et Alder, des philodienes (à l'état singulet) sur les diènes (à l'état singulet). Elle résulterait par suite d'une cyclo-addition concertée s'effectuant par un état de transition



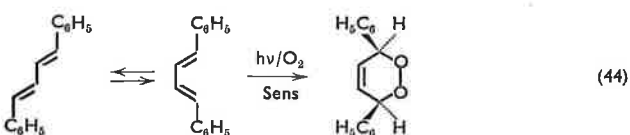
suprafacial à 6 centres.

Cette addition est sensible aux effets stériques et des substituants volumineux peuvent souvent interdire l'attaque sur l'une des faces du système conjugué ainsi que le montre l'exemple de l'ergostérol qui n'additionne l'oxygène que sur sa face α .

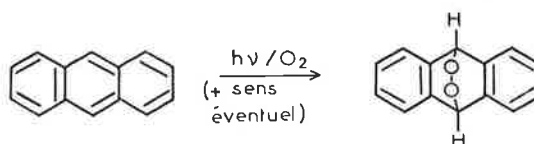


Les diènes acycliques peuvent selon leurs caractéristiques structurales ou conformationnelles donner des cyclo-adduits 1-4 ou des hydroperoxydes formés par attaque sur l'une des doubles liaisons seulement (voir cyclo-additions 1-3).

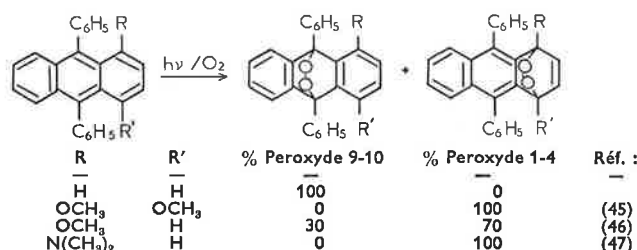
Exemple :



Avec les acènes comme l'antracène l'oxygène s'additionne sur les positions *méso*, les plus réactives.

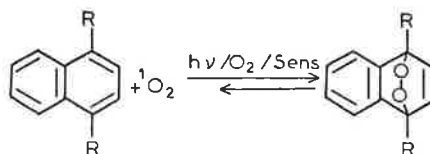


Les substituants donneurs d'électrons accroissent la réactivité des diènes conjugués et des dérivés aromatiques et inversement les substituants attracteurs d'électrons la réduisent. On constate ainsi que des substituants donneurs placés en 1-4 sur le noyau anthracénique orientent plus ou moins complètement l'addition de l'oxygène vers ces sommets (45).

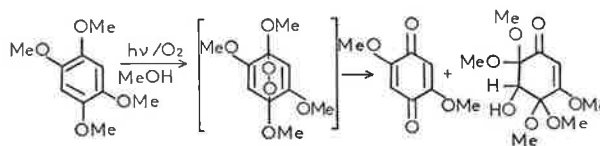


La formation d'endoperoxydes 1-4 s'observe par suite également avec les naphthalènes qui portent des substituants méthoxy (27) ou méthyles (28, 48). La dissociation thermique des peroxydes de type 1-4 qui régénère le composé de départ et fournit selon toute probabilité de l'oxygène ($^1\Delta_g$) est souvent plus facile que celle des peroxydes 9-10; elle peut s'effectuer dès la température ambiante dans certains cas.

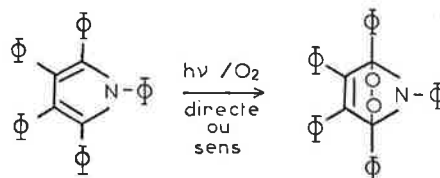
Exemples :



En série benzénique, il a été montré que les polyméthoxy-benzènes réagissent d'autant plus facilement par oxygénation photosensibilisée que leur potentiel de 1/2 vague d'oxydation [E 1/2 (oxyd)] est moins élevé (49). La formation des produits effectivement isolés a été interprétée par les diverses transformations que subirait un endoperoxyde intermédiaire instable (50).



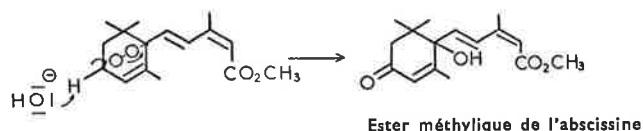
Chez les hétérocycles à cinq chaînons, comportant un ou deux hétéro-atomes, la cyclo-addition en 1-4 de l'oxygène sur les sommets carbonés est très générale et peut conduire à des endo-peroxydes très facilement dissociables, comme celui du pentaphénylpyrrole (29).



Les endoperoxydes 1-4 peuvent subir de nombreux réarrangements thermiques, chimiques, ou photochimiques, parmi lesquels on ne mentionnera que l'isomérisation en hydroxy-énone qui s'effectue facilement sous l'action des bases lorsque l'un des sommets oxygénés porte un

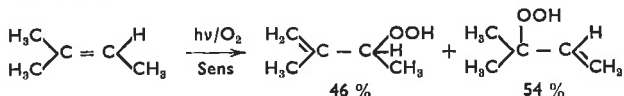
hydrogène et qui offre d'intéressantes possibilités synthétiques (voir 51).

Exemple :



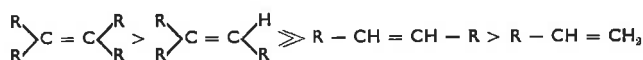
Cyclo-additions 1-3 : additions sur les mono-oléfines

L'oxygène singulet formé chimiquement ou photochimiquement réagit avec les mono-oléfines en donnant des hydroperoxydes allyliques avec migration complète de la double liaison (voir 15).



Dans le cas général d'oléfines non symétriques qui comportent différentes catégories d'atomes d'hydrogène en α la réaction peut aboutir à des mélanges plus ou moins complexes d'hydroperoxydes. Le méthyl-2 butène-2 conduit ainsi à deux hydroperoxydes, secondaire et tertiaire.

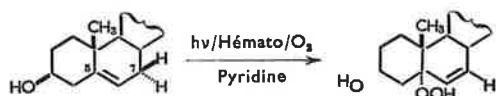
L'oxygène singulet se révèle là encore modérément électrophile et sensible au caractère nucléophile de la double liaison car les substituants alkyles accroissent notablement la réactivité des oléfines. L'ordre des réactivités est le suivant :



les oléfines di- et mono-alkylées s'avérant très peu réactives. D'autres substituants tels le groupement acétoxy peuvent réduire encore la réactivité. Par ailleurs, l'exemple du méthyl-2 butène-2 dénote l'absence d'une forte orientation dans le sens prévu par la règle de Markovnikoff.

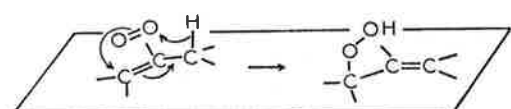
L'application de la réaction à des oléfines cycliques présentant une géométrie mieux définie que les précédentes a mis en évidence d'une part un effet stérique important, l'attaque de l'oxygène se produisant préférentiellement du côté le moins encombré de la molécule, et d'autre part, une exigence conformationnelle très marquée, l'attaque impliquant essentiellement le (ou les) hydrogène(s) qui peuvent adopter une orientation quasi-perpendiculaire au plan de la double liaison.

Ces deux caractéristiques sont bien mises en évidence par l'étude des cholestérols monodeutériés en position 7 qui montre que la réaction aboutit essentiellement à l'hydroperoxyde 5 α par abstraction de l'hydrogène situé en 7 α .



Les seuls hydrogènes qui peuvent se trouver approximativement orthogonaux par rapport au plan de la double liaison sont les hydrogènes axiaux en 4 β et 7 α , mais le premier, et l'hydroperoxyde 6 β qui lui correspondrait, sont soumis à une forte gêne stérique due au méthyle saturé sur le C.10.

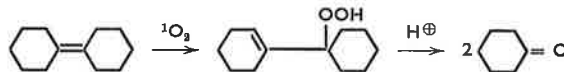
Ces considérations ont conduit à proposer un mécanisme d'addition qui implique un transfert cyclique *cis*, en une seule étape, analogue à celui qu'on



postule pour l'ène-synthèse. Toutefois d'autres hypothèses ont été émises, supposant le passage par une espèce intermédiaire, en particulier par un perépoxyde (peroxirane) qui serait susceptible de justifier certains résultats inexplicables par le mécanisme cyclique de l'ène-synthèse (52, 53). Ce passage par un perépoxyde n'a cependant pas été établi de manière indiscutable jusqu'à présent.



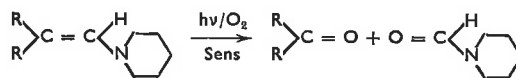
Parmi les transformations des hydroperoxydes allyliques ainsi formés, qui sont éventuellement applicables en synthèse, on peut mentionner, outre la réduction facile en alcools allyliques, l'isomérisation allylique du groupement OOH lui-même, la déshydratation en cétones α,β -éthyléniques et les réactions de clivage qui peuvent conduire à deux composés carbonyles



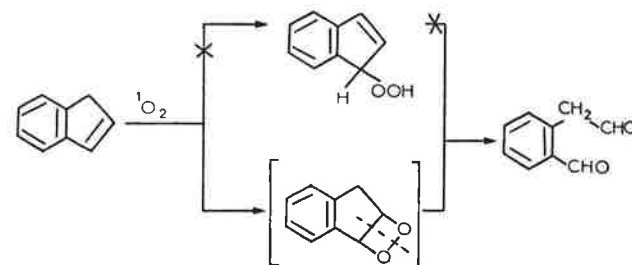
Cyclo-additions 1-2 : formation de dioxétanes-1,2 et coupure des oléfines

Il a été constaté dans divers cas que l'oxygénation photosensibilisée de dérivés oléfiniques pouvait aboutir directement à la formation de deux fragments carbonyles par un mécanisme différent du précédent.

La réaction peut présenter un intérêt préparatif comme avec les énamines (54, 55) :

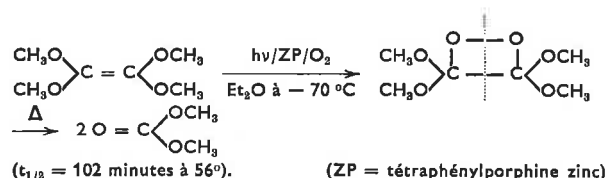


Le fait qu'elle se distingue de la précédente est démontré par le comportement de l'indène qui est scindé en homophthalaldéhyde par oxygénation photo-sensibilisée, dans des conditions où l'hydroperoxyde allylique correspondant, préparé par ailleurs, se révèle stable (56).

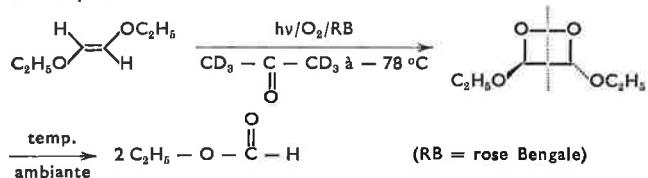


L'homophthalaldéhyde est par suite supposée provenir de la scission d'un dioxétanne instable, bien que d'autres interprétations puissent également être proposées.

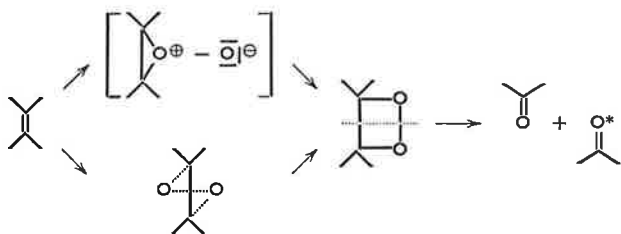
La formation de dioxétanes-1,2 comme produits primaires de certaines oxygénations photosensibilisées est toutefois maintenant bien établie par leur isolement dans de nombreux cas de mono-oléfines dépourvues d'hydrogène en α mais comportant en position vinylique un hétéro-atome [O, S (57)] ou un groupement aryle. Ainsi un dioxétanne relativement stable a été obtenu par photo-oxygénation du tétraméthoxy-éthylène (58) :



Il a de plus été montré dans le cas des diéthoxy-1,2 éthylènes *cis* et *trans* que la fixation d'O₂ s'effectuait avec rétention de configuration, ce qui élimine un mécanisme biradicalaire d'addition en deux étapes (59) : Exemple

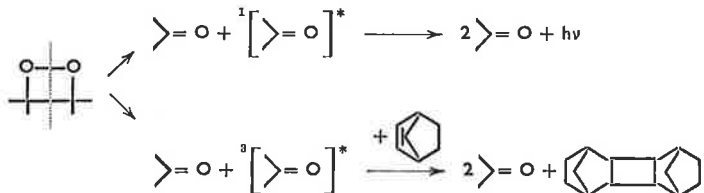


La réaction est par suite considérée comme une cyclo-addition concertée d'oxygène, qui d'après les règles de conservation de symétrie des orbitales serait suprafaciale pour l'un des composés et antarafaciale pour l'autre (c'est-à-dire du type $\pi_{2s} + \pi_{2a}$), mais les données dont on dispose à l'heure actuelle sont insuffisantes pour exclure complètement la possibilité que la formation d'un perépoxyde précède celle du dioxétanne plus stable.



La décomposition thermique des dioxétannes-1,2 est une réaction particulièrement intéressante car elle s'accompagne de luminescence. Du fait du contenu énergétique élevé de la molécule, l'un des deux fragments carbonylés se trouve en effet libéré dans un état électroniquement excité et peut alors se désactiver, soit par émission lumineuse, soit par transfert d'énergie électronique à une autre molécule, induisant chez celle-ci une transformation habituellement photochimique (photochimie sans lumière).

Ainsi le tétraméthyl dioxétanne-1,2 fournit par scission thermique une molécule d'acétone dans son état fondamental et une molécule d'acétone excitée. Des résultats récents (60, 61) indiquent qu'à côté d'une fraction très minoritaire (< 1 %) d'état singulet (dont on peut observer la désactivation par fluorescence), l'acétone excitée se trouverait essentiellement libérée à l'état triplet, par un mécanisme autocatalytique en chaînes. On constate effectivement que cette acétone à l'état triplet peut, par transfert d'énergie électronique, exciter la fluorescence du dibromo-9,10 anthracène (par transfert triplet → singulet) ou la phosphorescence du biacétyle (par transfert triplet → triplet). Elle peut également sensibiliser la dimérisation du norbornène, réaction typiquement photochimique et connue pour résulter d'un transfert triplet → triplet du sensibilisateur à l'oléfine.



On a constaté de même que la scission thermique à l'obscurité du triméthyl dioxétanne-1,2 peut sensibiliser l'isomérisation du *trans* stilbène en *cis* stilbène, réaction photochimique classique (62).

Une telle libération d'un fragment excité par décomposition d'une molécule à l'état fondamental présente un intérêt théorique certain, en même temps

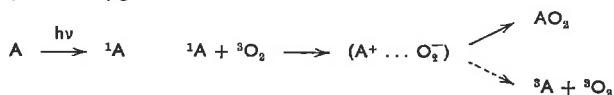
qu'elle vient confirmer le rôle déterminant que doivent jouer les dioxétannes dans de nombreuses réactions chimiluminescentes ou bioluminescentes. Ces composés, qui se comportent comme des « réservoirs d'énergie », font par suite l'objet d'actives recherches dont la discussion dépasserait le cadre de cet exposé.

Photo-oxygénations n'impliquant pas l'oxygène singlet

Ainsi qu'on l'a signalé dans l'introduction, des observations expérimentales récentes suggèrent que, dans certains cas particuliers, la photo-oxygénation n'implique pas une addition de l'oxygène singlet sur le substrat à l'état fondamental, selon $A + {}^1O_2 \rightarrow AO_2$, mais s'effectue par un autre processus.

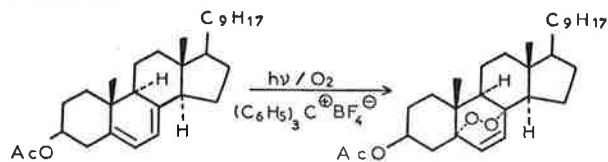
Avec le diphenyl-1,3 isobenzofuranne et ses analogues, composés très facilement oxydables et à hauts rendements de fluorescence, on a conclu d'une étude cinétique (63) qu'un second mécanisme, consistant en une addition d'oxygène fondamental triplet sur le substrat excité à l'état singlet est en concurrence avec le mécanisme général d'addition d' 1O_2 (${}^1\Delta_g$). Ce second mécanisme dominerait aux faibles concentrations en substrat, où l'on constate que le rendement quantique Φ_{AO_2} devient indépendant de [A] et n'est pas sensiblement modifié par addition d'azulène, désactivateur classique des états triplets.

La fixation d'oxygène s'effectuerait alors, non pas par une cyclo-addition concertée, mais par l'intermédiaire d'un complexe de transfert de charge, tel que ceux qui sont postulés dans la désactivation de la fluorescence par l'oxygène.

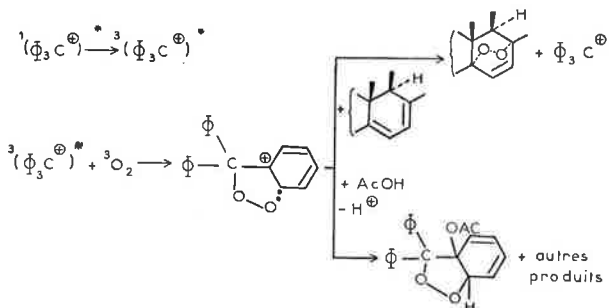


Tout autre est apparemment le mécanisme de certaines photo-oxygénations de diènes catalysées par le tétrafluoroborate de trityle qui ont été décrites dernièrement (64).

L'irradiation par une lampe à tungstène d'une solution d'acétate d'ergostéryle en CH₂Cl₂ contenant (C₆H₅)₃C⁺BF₄⁻ et maintenue à -78° conduit en rendement quantitatif au même endopéroxyde que la photo-oxygénation classique, sensibilisée par le rose Bengale, toutefois la comparaison avec l'acétate de lumistéryle, montre que les réactivités relatives des deux acétates sont très différentes dans les deux sortes de conditions.



On en conclut par suite à l'intervention d'un nouveau type de photo-oxygénation. Le radical trityle ne semblant pas être le catalyseur d'oxygénation, il est supposé que celui-ci est un cation-diradical peroxy formé intermédiairement par fixation d'oxygène. Ce



di-radical peroxy transférerait son oxygène au diène en régénérant le cation.

On peut remarquer que cette hypothèse s'accorde bien avec l'observation (65) selon laquelle la photolyse, sous l'action de la lumière visible et en présence d'oxygène, du cation triphényl-carbénium lui-même, en solution dans l'acide acétique aqueux, fournit à côté d'autres produits un endoperoxyde dihydrobenzénique acétoxylé, qui pourrait dériver du même cation diradical peroxy par cyclisation et fixation d'acide acétique. Une confrontation de cette nouvelle réaction, qui implique selon toute probabilité l'oxygène triplet, avec la photooxygénation classique sur d'autres types de substrats ne manquerait pas de se révéler instructive.

Bibliographie

- (1) K. Gollnick et G. O. Schenck, *Pure Appl. Chem.*, 1964, **9**, 507.
- (2) Ch. Dufraisse et P. M. Dean, *C.R. Acad. Sci.*, 1926, **182**, 1584.
- (3) A. Schönberg, *Ann. Chem.*, 1935, **518**, 299.
- (4) A. Terenin, *Acta Physicochim.* (U.S.S.R.), 1943, **18**, 210.
- (5) G. O. Schenck, *Naturwiss.*, 1948, **35**, 28.
- (6) H. Kautsky, *Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 216.
- (7) B. Schnuriger et J. Bourdon, *Photochim. Photobiol.*, 1968, **8**, 361.
- (8) A. U. Khan et M. Kasha, *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 2105 et 1964, **40**, 605.
- (9) S. J. Arnold, E. A. Ogryzlo et H. Witzke, *J. Chem. Phys.*, 1964, **40**, 1769.
- (10) C. S. Foote et S. Wexler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 3879.
- (11) E. J. Corey et W. C. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 3881.
- (12) K. Gollnick et G. O. Schenck, dans « 1-4 Cycloaddition Reactions », Ed. J. Hamer, Academic Press, New York, 1967, 255.
- (13) K. Gollnick, *Advances in Photochemistry*, Interscience Pub., 1968, Vol. **6**, 1.
- (14) C. S. Foote, *Accounts Chem. Res.*, 1968, **1**, 104.
- (15) R. W. Denny et A. Nickon, *Organic Reactions*, J. Wiley and Sons, 1973, **20**, 133.
- (16) J. W. Hastings et T. Wilson, *Photophysiology*, 1970, **5**, 49.
- (17) R. P. Wayne, *Advances in Photochemistry*, Interscience Pub., 1969, **7**, 311.
- (18) D. R. Kearns, *Chem. Rev.*, 1971, **71**, 395.
- (19) D. R. Kearns, A. U. Khan, C. K. Duncan et A. H. Maki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1039.
- (20) E. Wasserman, V. J. Kuck, W. M. Delavan et W. A. Yager, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1041.
- (20) D. Evans, *Chem. Comm.*, 1969, p. 367.
- (21) E. McKeown et W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, (B), 1966, p. 1040.
- (22) R. W. Murray et M. L. Kaplan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 5358.
- (23) P. D. Bartlett et G. D. Mendenhall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 210.
- (24) A. P. Schaap et P. D. Bartlett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 6055.
- (25) M. E. Brennan, *Chem. Comm.*, 1970, p. 956.
- (26) R. W. Murray, W. C. Lumma Jr. et J. W. Pin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3205.
- (27) J. Rigaudy, C. Delétang et J. J. Basselier, *C.R. Acad. Sci.*, 1966, **263**, série C, 1435.
- (28) J. Rigaudy, D. Maurette et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci.*, 1971, **273**, série C, 1553.
- (29) Ch. Dufraisse, G. Rio et A. Ranjon, *C.R. Acad. Sci.*, 1967, **265**, série C, 310.
- (30) H. H. Wasserman, J. R. Scheffer et J. L. Cooper, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 4991.
- (31) J. Rigaudy, R. Dupont et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci.*, 1969, **269**, série C, 416.
- (32) R. P. Steer, K. R. Darnall et J. N. Pitts, *Tetrah. Lett.*, 1969, p. 3765.
- (33) J. P. Collman, *Accounts Chem. Res.*, 1968, **1**, 136.
- (34) J. W. Peters, J. N. Pitts Jr., I. Rosenthal et H. Fuhr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 4348.
- (35) E. A. Mayeda et A. J. Bard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 6223.
- (36) J. R. Scheffer et M. D. Ouchi, *Tetrah. Lett.*, 1970, p. 233.
- (37) D. R. Kearns et A. U. Khan, *Photochem. Photobiol.*, 1961, **10**, 193.
- (38) P. B. Merkel et D. R. Kearns, *Chem. Phys. Lett.*, 1971, **12**, 120. *Ibid.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 1029.
- (39) P. B. Merkel et D. R. Kearns, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 1029 et 7244. Voir aussi pour CS₂ : C. S. Foote, E. R. Peterson et Kyu-Wang-Lee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 1032.
- (40) P. B. Merkel, R. Nilsson et D. R. Kearns, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 1030.
- (41) C. Ouannès et T. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 6527.
- (42) R. S. Atkinson, D. R. G. Brimage et R. S. Davidson, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1973, p. 960.
- (43) D. R. Kearns, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6554.
- (44) G. Rio et J. Berthelot, *Bull. Soc. Chim.*, 1969, p. 1664.
- (45) J. Rigaudy, *Pure and Applied Chem.*, 1968, **16**, 169.
- (46) J. Rigaudy, F. Gobert et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci.*, 1972, **274**, série C, 541.
- (47) J. Rigaudy, A. Defoin et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci.*, 1970, **271**, série C, 1258.
- (48) H. H. Wasserman et D. L. Larsen, *Chem. Comm.*, 1972, p. 253. H. Hart et A. Oku, *Chem. Comm.*, 1972, p. 254.
- (49) I. Saito, M. Imuta et T. Matsuura, *Tetrahedron*, 1972, **28**, 5307.
- (50) *Ibid.*, 5313.
- (51) M. Mousseron-Canet, J. C. Mani, J. P. Dalle et J. L. Olivé, *Bull. Soc. Chim.*, 1966, p. 3874.
- (52) N. M. Hasty et D. R. Kearns, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 3380.
- (53) L. M. Stephenson, D. E. McLure et P. K. Sysak, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 7888.
- (54) C. S. Foote et J. Wei-Ping-Lin, *Tetrah. Lett.*, 1968, p. 3267.
- (55) J. E. Huber, *Tetrah. Lett.*, 1968, p. 3271.
- (56) W. Fenical, D. R. Kearns et P. Radlick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 3396.
- (57) W. Adam et Ju-Chao-Liu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 1206.
- (58) S. Mazur et C. S. Foote, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3225.
- (59) P. D. Bartlett et A. P. Schaap, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3223.
- (60) N. J. Turro et P. Lechtken, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 2886.
- (61) P. Lechtken, A. Yekta et N. J. Turro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 3027.
- (62) E. H. White, J. Wiecko et D. F. Roswell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 5194.
- (63) J. Olmsted III et T. Akashah, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 6211.
- (64) D. H. R. Barton, G. Leclerc, P. D. Magnus et I. D. Menzies, *Chem. Comm.*, 1972, p. 447.
- (65) E. E. Van Tamelen et T. M. Cole Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 4123.

Quelques aspects de la géochimie des éléments traces*

par Jacques Faucherre
(Professeur à l'Université de Paris VII)



Le problème majeur pour le géologue aussi bien que pour le géochimiste est de reconstituer l'histoire d'une roche. Le géologue observe, décrit les phénomènes au niveau de la croûte terrestre et effectue des corrélations, le géochimiste tente de justifier ces corrélations à l'aide des lois de la chimie. L'un observe, l'autre tente d'expliquer. Ce type de préoccupation débouche sur la recherche des lois qui ont présidé à la répartition et surtout à l'accumulation de tel ou tel élément chimique dans des sites géographiques particuliers depuis la naissance de la terre ($4,7 \cdot 10^9$ années). Ces lois seront évidemment le guide privilégié du prospecteur à la recherche de gisements cachés.

Dans quelle mesure les éléments traces et leur répartition dans la nature peuvent-ils nous renseigner sur l'histoire des roches, tel est le but de cet exposé.

Qu'entend-on tout d'abord par « éléments traces » ? Ce sont, tout à la fois, des éléments « traceurs », indicateurs d'un processus physico-chimique donné, et des éléments « en traces », qui entrent en substitution, à faible teneur, dans le réseau cristallin d'un minéral majeur avec lequel il forme une solution solide. Ainsi le bore, remplaçant le silicium dans le réseau de certains silicates, est un élément trace. Par contre ce même élément, minéralogiquement exprimé dans le borax ou le colemanite sédimentaire, ne constitue plus un élément trace.

La géochimie d'un élément trace sera donc régie par la tendance de ce dernier à entrer en substitution dans certains sites du réseau cristallin d'un minéral majeur. Si on peut mettre en évidence au laboratoire une relation quantitative entre les conditions physico-chimiques de formation d'un minéral (température, pression, pH, potentiel Redox, etc.) et la tendance à la substitution d'un élément trace,

* Conférence présentée au cours du Colloque de géochimie de Reims, le 10 octobre 1973.

exprimée par son coefficient de partage, inversement, la teneur d'un élément trace dans une roche permettra de reconstituer les conditions physico-chimiques de genèse de cette roche (traceurs petrogénétiques).

Nous allons voir, à l'aide d'un certain nombre d'exemples, choisis dans les publications françaises récentes, comment cette tendance à la substitution d'un élément trace peut être traitée théoriquement et exploitée pratiquement.

I. Répartition des lanthanides et genèse des montagnes et mers lunaires

Les propriétés chimiques des Lanthanides étant très voisines, ces éléments suivront une voie identique au cours de l'histoire géochimique de la terre, et, en particulier, au cours de la différenciation magmatique (cristallisation fractionnée des minéraux au cours du refroidissement d'un magma de silicates fondus). Ainsi dans la plupart des roches, l'abondance de terres rares, normée à celle des chondrites (météorites considérées comme une image du manteau de la terre non différencié) est représentée par une droite voisine d'une parallèle à l'axe des abscisses et dont l'ordonnée est d'autant plus grande que la roche a cristallisé dans les phases les plus ultimes de cristallisation du magma. En effet le rayon ionique des Lanthanides étant très différent de celui des cations majeurs des silicates (Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Al^{3+}), ces éléments n'auront pas tendance à se substituer aux éléments majeurs, s'enrichiront progressivement dans le liquide au cours de la cristallisation et ne seront entraînés dans le solide qu'au cours de la dernière phase de cristallisation du magma.

Un seul élément lanthanidique fait exception à cette règle : l'euprotium. Cet élément, en effet, présente deux degrés d'oxydation Eu^{3+} et Eu^{2+} dont le potentiel redox très faible ($E_0 = -0,40$) est néanmoins accessible dans les conditions naturelles. Or, Eu^{2+} présente un rayon voisin de celui du calcium, si bien qu'il sera facilement entraîné lors de la cristallisation des plagioclases calciques (alumino silicates de calcium).

Retenons de ce préambule que :

- a) l'abondance des lanthanides dans une roche, par rapport à celle des chondrites, est d'autant plus grande que cette roche représente une phase plus avancée de la cristallisation du magma ;
- b) si la cristallisation se produit en milieu très réducteur, l'euprotium présentera une anomalie positive par rapport aux autres terres rares lorsque les plagioclases calciques (anorthite) cristalliseront.

C'est à partir de ces données que le mode de genèse des mers et montagnes lunaires a pu être démontré. Ainsi, à la fin de 1971, les vols de Apollo 14 et 15 avaient apporté des renseignements sur la nature minéralogique et l'âge des mers lunaires, mais aucun vaisseau spatial ne s'était encore posé sur les montagnes. Nos connaissances, à cette époque, étaient les suivantes : les mers sont des basaltes âgés de $3,4 \cdot 10^9$ années, dont la teneur en Lanthanides, élevée, présente une anomalie négative importante en Euprotium. Ces mers lunaires sont recouvertes d'une couche épaisse de poussières, d'âge plus ancien, dont la teneur en Lanthanides et l'anomalie négative en euprotium sont plus faibles que celles de laves basaltiques sous-jacentes (figure 1).

A partir de ces données, C. J. Allègre et son équipe émettent l'hypothèse suivante :

- a) les poussières des mers lunaires sont un mélange de particules minérales provenant à la fois de l'érosion des

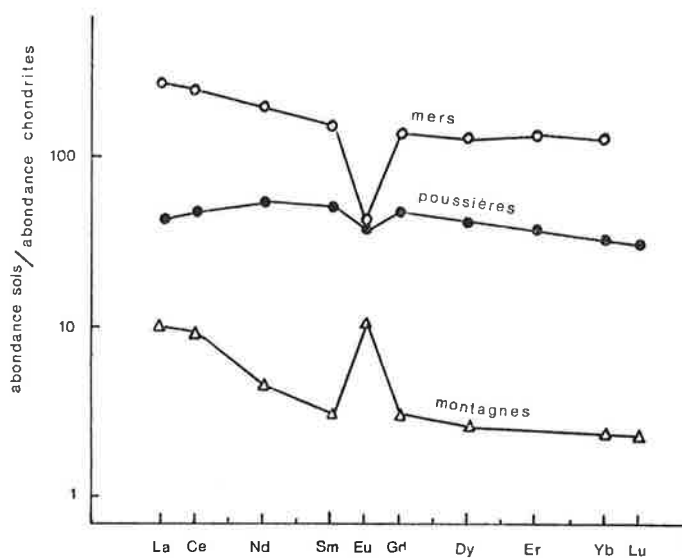


Figure 1. Terres rares des sols lunaires.

basaltes sous-jacents et des montagnes voisines. Leur âge, leur abondance en terre rare et leur anomalie en Euprotium devraient donc être intermédiaires entre ceux des mers et ceux des montagnes ;

b) les montagnes sont le résultat d'une différenciation primitive de la Lune, conduisant à une enveloppe externe riche en plagioclase calcique, responsable d'une anomalie positive en Euprotium (figure 1). Leur âge devrait être voisin de celui de la terre et du système solaire ;

c) les mers lunaires résultent d'une émission locale de laves basaltiques provenant d'un volcan plus récent ($3,4 \cdot 10^9$ années). Ce phénomène constituant un stade plus avancé de la différenciation magmatique, l'abondance des Lanthanides devrait être supérieure à celle des montagnes, et l'euprotium, épuisé lors de la première phase de cristallisation (formation primitive des montagnes) devrait présenter alors l'anomalie négative déjà connue.

Début 1972, les premiers échantillons des montagnes lunaires ramenés par la sonde soviétique Luna 20, sont analysés par M. Loubet, J. L. Birck et C. J. Allègre (1). Ces analyses sont en bon accord avec la précédente hypothèse : ces échantillons sont, en effet, constitués par des associations anorthosite-gabbro riches en plagioclase calcique, leur âge, déterminé par la méthode $87\text{Rb}/87\text{Sr}$, est $4,6 \cdot 10^9$ années, leur teneur en lanthanides est faible et leur courbe d'abondance présente une anomalie positive très nette en Euprotium (figure 1).

La détermination de la variation des teneurs d'éléments traces tels que les lanthanides dans les roches lunaires a donc permis de montrer que les montagnes lunaires sont le socle d'origine de la lune et que les mers ne sont que des volcans apparus plus d'un milliard d'années après la genèse de la lune. Avec les données isotopiques du Rb/Sr et U/Pb , il a été nécessaire récemment d'émettre d'autres conditions, et le modèle est actuellement un peu plus compliqué. Mais, néanmoins, ces hypothèses de départ se sont avérées vérifiées globalement.

II. Répartition des éléments de transition dans les roches ignées et théorie du champ cristallin Applications métallogéniques

Le phénomène de « différenciation magmatique » comprend plusieurs phases correspondant à la cristallisation fractionnée, à partir d'un magma fluide, de différents types de silicates dans l'ordre de leur

point de fusion. Schématiquement on peut distinguer trois phases :

a) *Phase magmatique primaire* au cours de laquelle cristallisent les roches dites « ultrabasiqes » telles que les périodites puis « basiques » telles que les basaltes et gabbros. Ces roches sont riches en ortho et méta silicates : olivines $(Mg, Fe^{II})_2SiO_4$ et pyroxènes $(Mg, Fe^{II})SiO_3$. Ce sont les plus pauvres en silicium (les géologues ont l'habitude de classer les silicates d'après leur teneur en silice : plus une roche est riche en SiO_2 , plus elle est dite « acide »). Par gravité, ces minéraux se rassemblent à la base de la chambre magmatique et se trouvent donc toujours situés dans la partie la plus profonde d'une série magmatique.

b) *Phase orthomagmatique* correspondant à la cristallisation générale de silicates et aluminosilicates : pyroxènes SiO_3^{2-} , amphiboles $Si_4O_{11}^{6-}$, feldspaths $AlSi_3O_8^-$ et micas $AlSi_3O_{10}^{5-}$, les cations Ca, Na⁺ et K⁺ étant majoritaires. Les principales roches correspondantes sont les syénites et les granites.

c) *Phase pegmatitique* au cours de laquelle cristallisent les silicates résiduels où se concentrent les éléments de faible abondance qui n'ont pas été entraînés dans les premières phases en raison de leur rayon ionique ou de leur pouvoir polarisant. Citons : Li⁺, Rb⁺, Cs⁺, Be²⁺, B³⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, PO₄³⁻, F⁻, La³⁺, etc.

Partant de ces données, on peut se demander comment se comportent les éléments de transition de la 4^e période à l'état de trace au cours de ces différentes phases de cristallisation. Logiquement l'effet de champ cristallin ne doit pas être étranger à ce phénomène. On sait, en effet, qu'il est possible de déterminer l'énergie de stabilisation Δ dans un site octaédrique des ions de transition à partir de la configuration électronique des orbitales *d* de ces ions. C'est ainsi que des ions possédant 0,5 ou 10 électrons *d* ne subissent pas l'effet de champ des ligands et ne seront pas, en conséquence, stabilisés dans les sites octaédriques des silicates. C'est le cas de Ti⁴⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Cu⁺ ou Zn²⁺. Par contre les éléments possédant 1 ou 6 électrons (Ti³⁺, Fe²⁺) seront faiblement stabilisés, ceux qui possèdent 2 ou 7 électrons *d* (V³⁺, Co²⁺) seront un peu plus stabilisés, ceux qui présentent 3 ou 8 électrons (V²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺) seront les plus stabilisés dans un site octaédrique. Enfin, dans le cas des configurations en *d*⁴ ou *d*⁹ (Cr²⁺, Cu²⁺) un phénomène supplémentaire intervient dans la stabilisation en raison de la distorsion du polyèdre d'anions par effet Jahn-Teller. On voit, figure 2, que le diagramme de variation de l'énergie de stabilisation en fonction du numéro atomique des éléments de transition, a grossièrement la forme d'un M.

Au cours d'une cristallisation fractionnée de silicates, telle que celle d'un magma, les ions les plus stabilisés dans les sites octaédriques (Cr³⁺, Ni²⁺) devraient être retenus dans le solide et, par voie de conséquence, être appauvris dans le liquide au fur et à mesure que progresse la différenciation magmatique. Par contre les ions qui ne subissent pas l'effet de champ des ligands (Mn²⁺, Ti⁴⁺, Cu⁺) devraient rester dans la phase liquide et n'être entraînés dans la phase solide que dans la dernière phase de cristallisation du magma. En conséquence si on trace le diagramme donnant l'abondance des éléments de transition dans une roche par rapport à leur abondance dans les chondrites, prises comme référence d'une roche non différenciée, en fonction du nombre atomique des éléments de transition,

on devrait trouver une corrélation négative avec les courbes de la figure 2 et par conséquent obtenir des courbes en forme de W et non plus en forme de M.

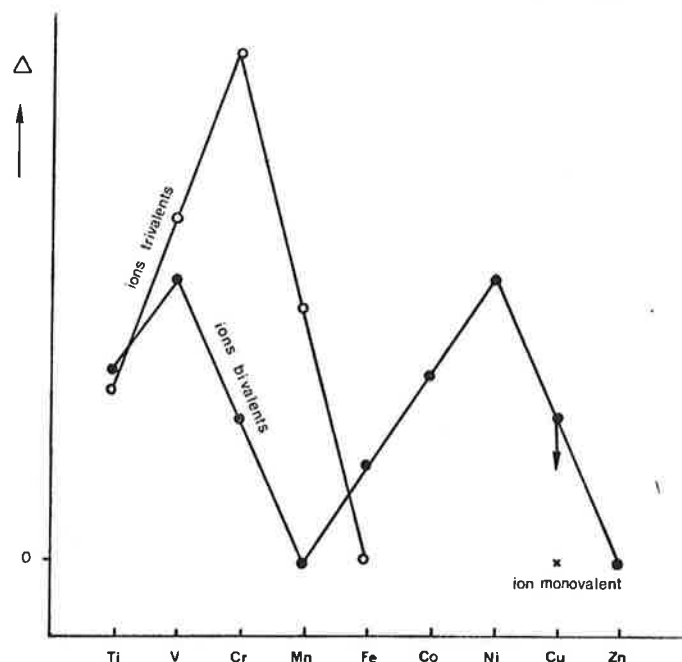


Figure 2. Énergie de stabilisation due au champ cristallin.

C'est en effet ce que C. J. Allègre, M. Javoy et G. Michard (2) ont constaté, en reportant les moyennes, à l'échelle mondiale, de l'abondance des éléments de transition dans les roches ultrabasiqes, les basaltes, les syénites et les granites, qui, nous l'avons vu, sont, dans cet ordre, des roches de plus en plus différenciées par rapport au magma originel. On vérifie bien (figure 3) un appauvrissement général par rapport aux chondrites des éléments de transition les plus sensibles au champ cristallin, ainsi qu'une distribution en forme de W avec des minimas pour Cr et Ni et des maximas pour Ti, Mn et Cu, qui se placent approximativement sur une droite de pente faible. On note d'autre part que la différence entre cette droite et les minimas est de plus

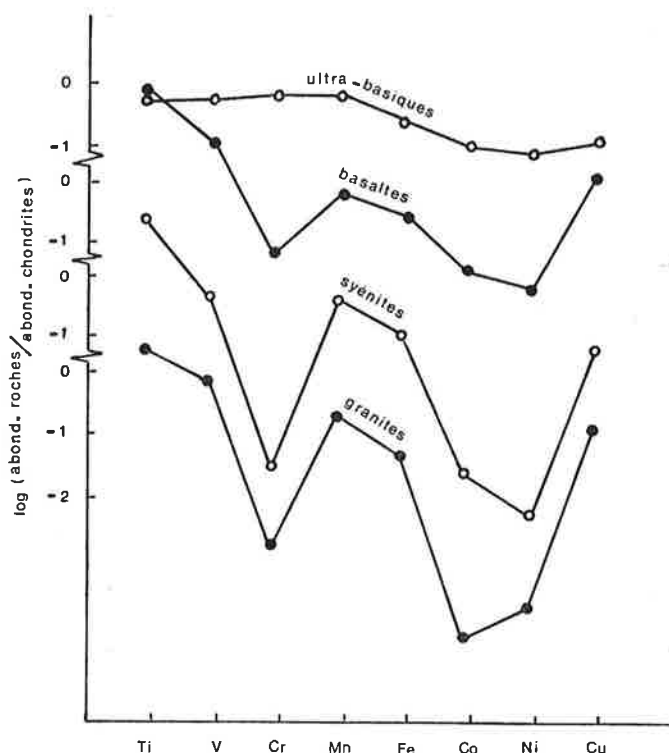


Figure 3. Diagramme d'évolution des éléments de transition pour la moyenne de quelques roches terrestres (par rapport aux chondrites).

en plus accusée, des roches ultrabasiques aux granites, au fur et à mesure de la progression de la différenciation magmatique.

A une échelle géographiquement plus locale, on retrouve le même phénomène aussi bien dans les roches du complexe volcanique de la Skaergaard intrusion au Groënland (figure 4) que dans celles de Hawaï ou de Paresis en Afrique du Sud.

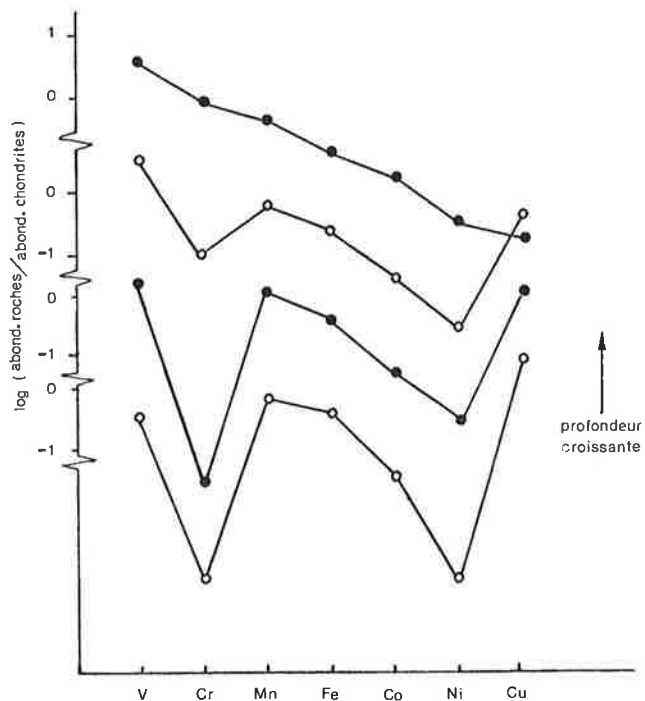


Figure 4. Diagramme d'évolution des éléments de transition dans les roches de la Skaergaard Intrusion par rapport aux chondrites.

On voit donc que le fractionnement relatif des éléments de transition dans les processus de la différenciation magmatique est en bon accord avec les lois dictées par l'effet du champ cristallin.

A partir de cette règle, il est possible de déduire certaines conséquences pratiques :

1° Le nickel ou le chrome pourront être utilisés comme indicateurs du début d'une différenciation magmatique. Il suffira de déterminer la variation de leur teneur dans une série de roches ignées. On peut s'attendre, par exemple, à ce que les basaltes soient plus riches en nickel que les tholéiites.

2° Si on admet que la formation d'un gisement métallique n'est autre qu'un filtrage sélectif des éléments chimiques en raison du fractionnement de ces derniers lors de la différenciation magmatique, il serait logique de penser que l'effet de champ cristallin ne soit pas étranger à la nature des éléments associés dans un gisement.

Ainsi il est bien connu des métallogénistes [Routhier (3)] que les éléments de transition se groupent de différentes manières pour donner naissance à des « provinces métallogéniques ». On en connaît deux types :

a) provinces où sont séparées des associations Ni, Co, Cr d'une part, Ti, V, Mn, Fe d'autre part, le cuivre pouvant appartenir, suivant les cas, à l'une ou l'autre famille. On peut voir, figure 5, que la séparation de ces deux types d'associations se fait en fonction de l'énergie du champ des ligands.

Le cuivre, sous forme Cu^{2+} ou Cu^+ , appartiendra à l'un ou l'autre groupe selon le potentiel redox du milieu. Il serait donc plus explicite d'intituler ce type de province : « provinces de ligands ».

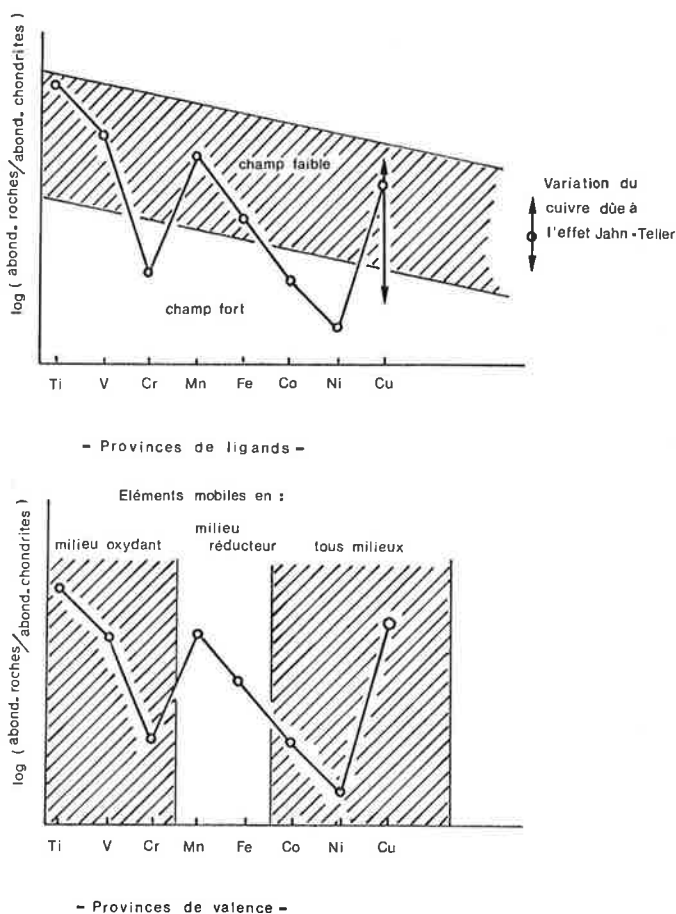


Figure 5.

b) provinces où sont séparées des associations Ti, V, Cr d'une part, Mn, Fe d'autre part, Co, Ni, Cu enfin. On peut voir, figure 5, que ces associations correspondent à une facilité plus ou moins grande des éléments à changer de valence. Le groupe Ti, V, Cr est le groupe mobile en milieu oxydant, Mn, Fe, le groupe mobile en milieu réducteur, et Co, Ni, Cu le groupe des cations mobiles quel que soit le potentiel redox du milieu.

Ce type de provinces métallogéniques correspond donc à un effet de valence. On pourrait les intituler « provinces de valence ».

En résumé, la distribution des éléments de transition dans les roches ignées étant dictée par l'effet de champ des ligands, on peut en déduire des renseignements sur l'état d'oxydation des magmas à l'époque de leur cristallisation, un lien logique avec la typologie des gisements des éléments de transition et une méthode de détermination du taux de différenciation d'un magma par la variation de la teneur en Ni ou Cr dans une série magmatique.

III. Répartition du nickel et du zinc dans les sédiments actuels de lacs volcaniques Relation avec la nature du couvert végétal environnant et généralisations paléo-climatologiques

Les exemples précédents se rapportaient à l'utilisation des éléments traces dans les processus de genèse des roches ignées, les exemples suivants se rapportent au cas des roches sédimentaires, formées au fond des mers ou des lacs, par précipitation chimique.

D'après H. Erhart (4), lorsque l'environnement d'un bassin de sédimentation est couvert de forêt, celle-ci joue le rôle de filtre séparateur vis-à-vis des ions des

roches environnantes solubilisés par les eaux climatiques. Ce sont surtout les ions alcalins et alcalino-terreux qui migrent vers le bassin de sédimentation. Tant que dure la forêt, la sédimentation ne pourra être que chimique ou biochimique (sédiments carbonatés) à partir des éléments migrants. Mais si la forêt vient à disparaître, le sol environnant n'est plus protégé et est entraîné mécaniquement à la mer : la sédimentation devient détritique. Lorsque la forêt est présente Erhart emploie le terme de période « biostasique » (équilibre biologique), de période « rhexistasique » (rupture d'équilibre) lorsqu'elle disparaît.

On conçoit que, si l'on excepte les trois ou quatre mille dernières années au cours desquelles l'homme a commis certaines destructions, la disparition de la forêt ne peut être due, au cours de l'histoire géologique, qu'à des changements climatiques importants qui détruisent l'équilibre biologique antérieur (passage d'une période chaude et humide à une période froide). Il existe donc un lien entre les périodes biostasiques ou rhexistasiques et les climats anciens (paléo-climats) régnant à la surface du globe. Ainsi, lors de la dernière période de paroxysme de chaleur (— 6 000 ans), la fusion de l'importante calotte glaciaire entraîna une augmentation générale du niveau des océans et des mers de l'ordre de 130 mètres et l'apparition d'une végétation et d'une faune abondantes au Sahara, par exemple. Il est probable, par ailleurs, que ce phénomène n'est pas étranger au « déluge » et à « l'arche de Noë » de la Bible, datés à la même époque.

Afin de reconstituer les paléo-climats, le problème se posait donc de rechercher des éléments traces sensibles au phénomène de la bio-rhexistasie. Ce sont le zinc et le nickel qui furent choisis. En effet, le zinc, ne subissant pas l'effet de champ des ligands, n'est pas stabilisé dans les sites octaédriques des silicates des roches environnantes, il migrera donc vers la mer en période biostasique et se retrouvera piégé dans les sédiments carbonatés. Par contre le nickel, stabilisé dans les sites octaédriques, ne migrera pas en période biostasique, mais se retrouvera dans les sédiments lorsque, en période rhexistasique, il sera entraîné mécaniquement au cours de l'érosion de la roche mère. Donc, théoriquement, la teneur en zinc devrait augmenter dans les sédiments en période biostasique, alors que celle du nickel devrait croître en période rhexistasique et, dans ce dernier cas, le rapport Zn/Ni devrait rester voisin de celui des roches silicates du socle d'origine.

La validité de cette hypothèse a d'abord été vérifiée sur des sédiments actuels dont on connaît l'environnement végétal.

Ainsi trois lacs du Massif Central (Pavin, Montcineyre et Bourdouze), possèdent un environnement pétagraphique identique (basaltes), mais un environnement végétal différent : boisé (biostasie) ou herbeux (rhexistasie). L'analyse polarographique de Ni et Zn dans les sédiments superficiels de ces trois lacs, donne les résultats suivants :

	Pavin boisé (biostasie)	Montcineyre mi-boisé mi-herbeux	Bourdouze herbeux (rhexistasie)
[Ni]	10 à 20 ppm	15 à 40 ppm	55 à 85 ppm
[Zn]/[Ni]	3,2	2,2	1,5
Pollens de graminées, diatomées	nuls	faibles	importants

Sont aussi mentionnées dans ce tableau les teneurs en pollens de graminées et en diatomées qui construisent leur squelette de silice à partir du SiO₂ dissous dans l'eau, donc en période d'entraînement mécanique des silicates des roches environnantes. On constate que, conformément à l'hypothèse précédente, les teneurs en nickel, pollens et diatomées sont d'autant plus fortes que l'environnement végétal est moins boisé.

Notons que l'analyse de la teneur en Zn et Ni dans les sédiments non plus superficiels mais profonds de ces lacs prouvent que le paysage n'a pas changé à Pavin et Bourdouze depuis leur origine. Par contre à Montcineyre, on constate une diminution du rapport [Zn]/[Ni] dans les sédiments d'âge inférieur à 2 000 ans, attestant un déboisement, dont l'homme est probablement responsable à cette époque.

Ce caractère indicateur de bio-rhexistasie et, par conséquent, des paléo-climats, du nickel, a été étendu au cas des sédiments plus anciens. C'est ainsi que M. Treuil, J. Faucherre et J. C. Macquar (5) ont montré sur les séries stratigraphiques du Trias et du Jurassique des Causses que les niveaux riches en détritiques et en argiles (périodes rhexistasiques) tels que Bajocien, Aalénien, Rhetien et Trias supérieur, sont riches en nickel (> 40 ppm) ; par contre, les niveaux carbonatés correspondant à une sédimentation chimique calme (période biostasique) tels que Bathonien, Hettangien, Trias inférieur, sont pauvres en nickel (< 4 ppm). Ces auteurs ont complété ces résultats par une étude en laboratoire du piégeage compétitif du nickel et du zinc par adsorption sur les argiles et par coprécipitation avec CaCO₃. Les coefficients de partage ainsi déterminés prouvent que c'est le zinc qui est le mieux retenu sur les carbonates par coprécipitation et le nickel sur les argiles par adsorption.

IV. Répartitions et corrélations du zinc, du nickel et du cadmium et conditions physico-chimiques de genèse d'un gisement sédimentaire de blende-galène Application à la prospection du zinc

Plusieurs gisements de galène (PbS), blende (ZnS) sont connus dans l'hettangien des Causses. Ces minéralisations sont ou ont été exploitées. Afin de comprendre pourquoi des concentrations élevées de zinc et de plomb apparaissent en certains sites géographiques de l'hettangien, Treuil, Faucherre et Macquar (5) ont tenté de préciser la distribution de certains éléments traces à l'aide de calculs de corrélations, lorsqu'on passe de la zone non minéralisée à la zone minéralisée. Les éléments traces choisis sont Cd, Zn et Ni.

Ces calculs de corrélations, suivant le coefficient de rang de Spearman, apportent les renseignements suivants :

- aucune corrélation entre Cd, Zn et Ni dans la zone non minéralisée ;
- corrélation positive entre Cd, et Zn, mais absence de corrélation de ces deux éléments avec Ni dans la zone minéralisée.

Or, on sait, d'après les lois de l'isomorphisme, de la coprécipitation et de l'adsorption, qu'un élément trace est entraîné par un minéral majeur s'il peut former un composé insoluble avec l'ion de signe opposé du minéral majeur. Il s'ensuit que deux éléments traces présenteront une corrélation positive s'ils ont coprécipité ou ont été adsorbés sous la même forme chimique. Au contraire, deux éléments qui ne présentent pas de corrélation sont coprécipités ou adsorbés sous des formes différentes. En conséquence, dans la zone non

minéralisée, Cd, Zn et Ni sont présents sous trois formes chimiques différentes, alors que dans la zone minéralisée Zn et Cd existent sous la même forme et Ni sous une forme différente. Or d'après le contexte minéralogique de l'hettangien, les anions majeurs sont : CO_3^{2-} , OH^- , S^{2-} et SO_4^{2-} . Ce dernier anion peut être éliminé, puisque les sulfates de trois éléments traces choisis et des cations majeurs sont solubles. Cd, Zn et Ni sont donc associés aux minéraux majeurs sous forme de carbonate, d'hydroxyde ou de sulfure.

Forts de ces renseignements, il est possible de reconstituer les conditions physico-chimiques de genèse de la minéralisation. En effet, si l'on substitue, en milieu réducteur, aux diagrammes classiques $E = f(\text{pH})$ de Pourbaix et Garrels (6), les diagrammes $\log S = f(\text{pH})$, où S représente la concentration totale de S^{2-} sous la forme SH_2 , SH^- et S^{2-} on dispose d'un paramètre plus facile à mesurer que le potentiel redox E, peu fidèle, en raison de l'irréversibilité du couple redox de l'oxygène interdisant par là tout calcul thermodynamique. Ces diagrammes, établis par G. Michard et C. Allègre (7), permettent de préciser les domaines de stabilité des carbonates, des sulfures, des sulfates et des hydroxydes, pour une valeur déterminée de pCO_2 et, par là, les formes minéralogiques d'entraînement des éléments traces dans le sédiment d'après les règles de coprécipitation et d'adsorption indiquées précédemment. On trouvera, figure 6, les diagrammes superposés du zinc, du cadmium et du nickel.

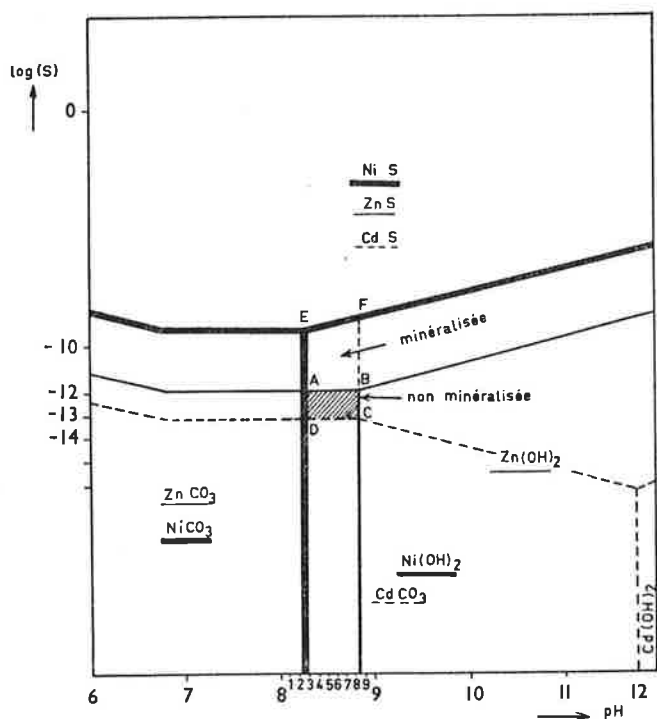


Figure 6.

Puisque l'absence de corrélation entre les trois éléments traces dans la zone non minéralisée nous oblige à définir un milieu de dépôt où ces trois éléments sont entraînés sous trois formes chimiques différentes, on voit, sur le diagramme, que seule la région ABCD convient à ce critère. Le zinc y est stable sous forme de carbonate, le cadmium de sulfure et le nickel d'hydroxyde. Le milieu de dépôt dans le bassin de sédimentation était donc caractérisé par des valeurs de log S comprises entre -12 et -13 et le pH entre 8,3 et 8,8, ce qui est un peu plus basique que le pH habituel de l'eau de mer (8,0).

Dans la zone minéralisée, la seule région du diagramme où Cd et Zn existent sous la même forme chimique et Ni sous une forme différente, est le

domaine ABEF, où Cd et Zn sont stables sous forme de sulfures et Ni sous forme d'hydroxyde. Les conditions physico-chimiques de formation du dépôt étaient donc : log S compris entre -12 et -9 et le pH entre 8,3 et 8,8.

Le passage des zones non minéralisées aux zones minéralisées se traduit donc essentiellement par une augmentation progressive de log S à pH constant et par conséquent par une augmentation du caractère réducteur du milieu qui provoque une précipitation du sulfure de zinc, Cd et Ni restant sous leur forme chimique d'origine. Ces conditions de dépôt peuvent apparaître à la fin d'une période biotastique en coïncidence avec le début d'une période rhexistastique provoquant un apport de matières organiques favorable à la formation d'un milieu réducteur, ce qui est conforme au contexte stratigraphique de ces minéralisations.

Par ailleurs, on peut suivre l'évolution du rapport $[\text{Cd}]/[\text{Zn}]$ avec la distance à la minéralisation en traçant les courbes $[\text{Cd}]/[\text{Zn}] = f([\text{Zn}])$, puisque Zn est d'autant plus grand que l'on se rapproche de la zone minéralisée. La courbe obtenue (figure 7) est régulière, ce qui prouve une évolution progressive et régulière du milieu de dépôt en passant des zones non minéralisées aux zones minéralisées. Cette branche d'hyperbole tend asymptotiquement vers une droite d'ordonnée $5 \cdot 10^{-3}$ à partir d'une teneur en zinc de 800 ppm. Cd et Zn sont alors corrélés puisque leur rapport est constant.

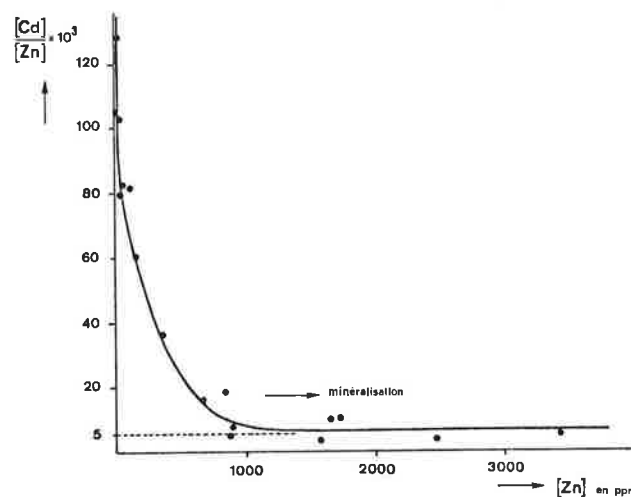


Figure 7. Variation du rapport $[\text{Cd}]/[\text{Zn}]$ en passant de la zone non minéralisée à la zone minéralisée.

Cette courbe montre aussi que l'augmentation de la teneur en Cd apparaît bien avant celle du zinc. Donc le cadmium est piégé le premier dans les sédiments lorsque le milieu de dépôt devient plus réducteur, ce qui est bien conforme à la moins grande solubilité de CdS par rapport à ZnS.

Il s'en suit qu'un gisement de blende syngénétique sera toujours cerné par une auréole dont la teneur en Cd sera anormalement élevée. On voit tout le parti que le prospecteur peut tirer de ce phénomène au cours de la recherche de gisements cachés de zinc.

En résumé l'étude de la distribution et des corrélations d'éléments traces, tels que Cd, Zn et Ni, dans l'hettangien des Causses, confrontée avec les lois de la coprécipitation et de l'adsorption, ainsi qu'avec les diagrammes $\log S = f(\text{pH})$ a permis de préciser :

- les formes chimiques d'entraînement de ces éléments dans les niveaux non minéralisés et minéralisés ;

- les paramètres (log S et pH) du milieu de dépôt et du milieu de piégeage;
- le passage du domaine des traces à celui des concentrations importantes sans discontinuité brutale;
- l'apparition de concentrations locales de zinc en relation avec l'accentuation du caractère réducteur du milieu de dépôt;
- l'anomalie en Cd, apparaissant avant celle du zinc, qui peut servir de guide dans la localisation des gisements cachés de blende.

V. Conclusion

Déterminer le mécanisme de genèse des mers et montagnes lunaires, les différents stades de la différenciation magmatique, la nature des climats anciens ou les conditions de formation d'un gisement métallifère sédimentaire, tels sont, parmi de nombreux autres, les problèmes géochimiques qui ont pu être éclaircis à l'aide des éléments traces.

Le choix judicieux de ces traceurs est sorti aujourd'hui de l'époque empirique. On peut en effet les classer en fonction de leurs propriétés cristallo-chimiques et de la nature du processus géochimique auquel ils sont sensibles. Ainsi dans le cas de cette cristallisation fractionnée que constitue la différenciation magmatique on connaît trois grands types d'éléments traces :

1. les éléments sensibles au champ des ligands,

fortement stabilisés dans les sites octaédriques de la phase qui cristallise, tels que Ni^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} ou V^{3+} . Ces éléments sont entraînés par les premiers minéraux qui cristallisent (olivines, pyroxènes) et leur concentration décroît rapidement dans le magma liquide dès le début de la différenciation :

2. les éléments dits « incompatibles », tels que Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} dont les ions, insensibles au champ des ligands et de rayons élevés, se substituent difficilement aux ions des minéraux majeurs qui cristallisent. Ils s'enrichissent dans le liquide au cours de la différenciation, mais ils sont sensibles à certaines phases qui cristallisent tels que les feldspaths potassiques, si bien que leur enrichissement dans le liquide jusqu'à la fin de la différenciation n'est pas linéaire. Cet enrichissement est fonction de la différence entre le rayon R_i du cation incompatible et le rayon R_M du cation majeur, en tenant compte de la proportion moyenne X_p de l'ion majeur dans la phase liquide. On définit ainsi une différence de rayon ionique moyen ΔR_i qui mesure le degré d'incompatibilité d'un ion donné :

$$\Delta R_i = \Sigma(R_i - R_M)X_p$$

Plus ΔR_i est grand et plus l'ion est incompatible et a tendance à rester dans la phase liquide du bain silicaté :

3. les éléments dits « hygromagmatophiles », définis récemment par M. Treuil (8), tels que les éléments des colonnes IV A, V A et VI A de la classification : W^{6+} , Mo^{6+} , Nb^{5+} , Zr^{4+} ; Hf^{4+} , Th^{4+} et les trois premiers lanthanides : La^{3+} , Ce^{3+} et Pr^{3+} .

Ces cations de fortes charges, de petits rayons et insensibles au champ des ligands, devraient donc logiquement entrer plus facilement que les « incompatibles » dans les phases qui cristallisent puisque leur ΔR_i est faible. Or, c'est le contraire qui se produit, car ces ions, à pouvoir polarisant élevé, ont une forte tendance à former des complexes stables dans la

phase silicatée liquide, où ils constituent des groupements « anticristallisables ». Le volume important de ces complexes et leur degré de condensation fini empêchent leur organisation à longue distance dans une structure tridimensionnelle et interdit leur incorporation dans les sites des minéraux majeurs qui cristallisent.

Cela pourrait être le cas d'isopolyanions ou d'hétéropolyanions condensés bien connus en solution aqueuse pour Mo ou W par exemple (9), mais dont l'existence dans un silicate fondu à haute température n'a jamais été démontrée.

Puisqu'il s'agit de formation de complexes, il était logique de faire intervenir le pouvoir polarisant d'un ion, c'est-à-dire son rapport e/R_i , e étant sa charge. On est ainsi conduit à définir un nouveau coefficient ρH qui dépend à la fois du caractère incompatible, c'est-à-dire de ΔR_i , et du caractère hygromagmatophile, c'est-à-dire e/R_i :

$$\rho H = \frac{e}{R_i} \cdot \Delta R_i$$

Ce coefficient permet de classer les cations précédents en fonction de leur degré d'hygromagmatophilie, c'est-à-dire de leur aptitude à rester dans le liquide : leur concentration croît linéairement jusqu'à l'ultime phase de la différenciation. On trouve ainsi, dans un ordre décroissant d'hygromagmatophilie : Mo^{6+} , W^{6+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{4+} , U^{4+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} . Il faut donc s'attendre à ce que, dans une série différenciée, deux éléments hygromagmatophiles présentent entre eux des corrélations linéaires passant par l'origine. Ils pourront être pris comme témoins de l'avancement de la différenciation magmatique.

C'est ce que M. Treuil (8) a mis en évidence dans les chaînes volcaniques de l'Afar (Ethiopie). Cet auteur a montré, en outre, que les éléments traces hygromagmatophiles permettaient de caractériser les différentes phases de cristallisation du magma ainsi que la nature des minéraux qui les accompagnent, et de mettre en évidence le rôle de la phase gazeuse dans la différenciation, la composition chimique du liquide magmatique dans le manteau de la terre à l'origine de la différenciation, et la position géographique des séparations de « plaques » de la croûte terrestre. Cette approche géochimique ouvre des perspectives nouvelles quant à la genèse des basaltes et devrait constituer, à l'avenir, un guide précieux pour le pétrographe.

Bibliographie

- (1) M. Loubet, J. L. Birck et C. J. Allègre, *C.R. Acad. Sci.*, 1972, 275, 1095.
- (2) C. J. Allègre, M. Javoy et G. Michard, *Origin and distribution of the Elements*, Pergamon Press, 1968.
- (3) P. Routhier, *Les gisements métallifères*, Masson, 1963.
- (4) H. Erhart, *La genèse des sols en tant que phénomène géologique*, Masson, 1956.
- (5) M. Treuil, J. Faucherre et J. C. Macquar, *Mineral. Deposita*, 1970, 5, 1.
- (6) R. M. Garrels et C. L. Christ, *Équilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses*, Gauthier-Villars, 1967. M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, 1963.
- (7) G. Michard et C. J. Allègre, *Mineral. Deposita.*, 1969, 4, 1.
- (8) M. Treuil, Thèse, 1973.
- (9) P. Souchay, *Polyanions et polycations*, Gauthier-Villars, 1963.

**Recherche
Développement
Appareils
Produits nouveaux**

**L'Interféron : connaissances
actuelles, perspectives d'avenir**

L'interféron est une protéine dont la présence dans les cellules d'animaux supérieurs et de l'Homme, après infection par un virus, a été décelée en 1957 par Isaacs et Lindenmann. Cette protéine protège de l'action du virus les cellules non encore atteintes. Elle est spécifique de l'espèce animale, mais non du tissu, ni du virus.

Rôle dans l'organisme

Depuis, de nombreux travaux (1) à (6) ont montré que :

- a) l'interféron était produit normalement par la cellule, et que l'infection virale pouvait déclencher cette production;
- b) cette production pouvait être induite également par des rickettsies, des protozoaires ou des bactéries — ou même par des ARN synthétiques;
- c) l'interféron n'était pas seulement un agent de lutte contre l'infection virale, mais avait un rôle beaucoup plus général de reconnaissance et de sélection des ARN messagers, et écarterait ainsi de la traduction en protéines les ARN non conformes, provenant soit d'un agent infectieux soit de l'organisme lui-même. Ainsi l'interféron doit jouer un rôle dans le contrôle de la division cellulaire, et en particulier, il semble qu'il inhibe sélectivement les cellules cancéreuses, peut-être par élimination des ARN « malins », mais il joue en outre un rôle de protection des cellules saines vis-à-vis de tumeurs transplantées (7). Une insuffisance dans la

production de l'interféron pourrait être à l'origine de l'action cancérogène de certaines substances, ou des radiations.

L'interféron stimule également la réponse immunitaire en agissant sur la phagocytose par les macrophages, et la formation des anticorps.

L'action de l'interféron pourrait s'effectuer à plusieurs niveaux. Il pourrait induire la production d'une protéine antivirale capable d'inhiber la formation de certaines protéines sur les ribosomes. Il pourrait également inhiber la replication de certains ARN viraux monocaténaire sur sa matrice, en vue de la formation d'un ARN bicaténaire nécessaire à la replication de ces virus.

État actuel des travaux

Des exposés et discussions qui ont eu pour cadre la *Table Ronde Roussel Uclaf*, il résulte que les travaux actuels portent en plus de l'étude du mécanisme d'action, sur les possibilités de production massive d'interféron et surtout sur sa purification au moyen de la chromatographie d'affinité en présence de carbohydrates (8). Cependant l'interféron purifié devient particulièrement instable. L'interféron ne semble pas avoir besoin de pénétrer dans la cellule pour agir, il est donc possible de le lier à un support insoluble (sepharose) de manière à augmenter sa stabilité (9).

Un autre axe de travail vise à induire la production d'interféron par l'action d'ARN bicaténaires d'origine non virale, obtenus à partir de tissus animaux (foie) ou par voie synthétique — dans ce dernier cas, leur toxicité élevée est toutefois gênante, bien que l'on puisse la diminuer en utilisant des ARN de poids moléculaire moins élevé.

Applications thérapeutiques

Malgré les progrès que l'on peut envisager pour la production de l'interféron ou son induction au moyen d'ARN, cette thérapeutique ne pourrait, au début tout au moins, être envisagée pour des maladies relativement bénignes, telles la grippe. Par contre, cette thérapeutique peut être fructueuse dans le traitement des complications graves des maladies virales pour lesquelles la vaccinothérapie et la chimiothérapie sont peu efficaces.

On citera parmi elles les encéphalites et kératites, complications de l'herpès.

Une autre indication majeure est le traitement des leucémies. Le traitement, par l'interféron, des cancers des organes est moins sûr, en raison de l'élimination rapide de l'interféron qui empêche celui-ci d'atteindre les organes qui sont moins bien irrigués. Cependant, la fixation de l'interféron sur des supports peut retarder cette élimination.

L'interféron serait également efficace dans le traitement des immuno-dépresseurs résultant d'une chimiothérapie; des résultats intéressants sont observés dans le cas des greffes, en particulier des greffes de peau ou le rejet est retardé de plusieurs jours, ce qui laisse entrevoir la possibilité d'une greffe définitive.

L'administration s'effectue sans danger par voie I.V.

Références

- (1) Ciba Foundation (Interferons), Churchill, édit., Londres, 1967.
- (2) S. Baron et S. B. Lévy, *Ann. Rev. Microbiol.*, 1966, **20**, 291.
- (3) Interferons, 1 vol., N. B. Finter, édit. 1966.
- (4) E. Falcoff, *Path. Biol.*, 1966, **14**, 754.
- (5) R. Z. Lockart, *Progress med. Virol.*, 1967, **9**, 451.
- (6) B. Fauconnier et C. Chany, *Bull. Inst. Pasteur*, 1968, **66**, 431.
- (7) I. Gresser, C. Maury et D. Brouty-Boyé, *Nature*, 1972, **239**, 167.
- (8) W. A. Carter et J. Huang, *C. Rendu T.R.*, **18**, p. 29.
- (9) H. Ankel, C. Chany, B. Galliot, M. J. Chevalier et M. Robert, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 1973, **70**, 2360.

Applications de la magnétométrie au repérage des rivières souterraines

Le Laboratoire d'Électronique et de Technologie de l'Informatique (L.E.T.I.) du C.E.A. apporte une contribution décisive à l'alimentation

en eau douce de la ville de Montpellier.

Depuis un an des travaux étaient effectués sous l'égide du Centre d'Études et de Recherches Hydrogéologiques et avec le concours du Groupe d'Études et de Plongée sous-marine de Marseille, en vue d'évaluer les possibilités d'alimentation en eau de la ville de Montpellier à partir du réseau aquifère souterrain du Lez.

D'après les études du Professeur Avias ce réseau permettrait de pomper 2 000 litres par seconde et subvenir ainsi aux besoins de la ville.

Ce réseau avait été exploré par des plongeurs qui en avaient déterminé presque toutes les caractéristiques et une vaste chambre permettant le pompage avait été découverte. Mais aucun moyen ne permettait de repérer exactement la position de cette chambre; son accès après un long et sinueux parcours de 350 m dans des galeries d'accès difficile ne permettait absolument pas de déterminer son emplacement.

C'est une équipe du laboratoire de magnétométrie du L.E.T.I. qui a résolu ce problème en repérant un aimant qui avait été placé par un plongeur dans la chambre. A travers 80 m d'épaisseur de terrain, la position de ce marqueur fut déterminée avec une telle précision que le premier forage débouchait au milieu de la chambre.

Ce résultat a été obtenu avec des magnétomètres différentiels ultra-sensibles mis au point au L.E.T.I. et grâce à l'emploi de méthodes bien élaborées d'exploitation des mesures sur ordinateur.

Un résultat analogue avait été obtenu en 1972 pour le repérage de rivières souterraines débouchant au-dessous du niveau de la mer dans les calanques de Cassis près de Marseille.

Développements récents dans l'infrarouge au C.E.N. de Fontenay-aux-Roses

Trois dispositifs originaux ont été étudiés et mis au point au Département de physique du plasma et de la fusion contrôlée au Centre d'Études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses.

I. Laser infrarouge à acide cyanhydrique

Ce laser monomode délivre un rayonnement continu à la longueur d'onde de 337 microns. Il présente une puissance élevée (20 mW) compte tenu de son faible encombrement (longueur hors tout : 1,8 m).

L'acide cyanhydrique est produit et excité par une décharge électrique continue dans un mélange de méthane et d'azote. Sa stabilité est remarquable, et son entretien, habituellement fastidieux pour ce type de laser est très réduit.

Cet appareil a été développé pour effectuer des diagnostics sur les plasmas. Il peut être utilisé en métrologie (mesure de longueurs à 0,1 mm près lors de contrôle de pièces usinées, contrôle de palettes de turbine). Il peut également être appliqué à la mesure d'indice de réfraction ou de coefficient de transmission dans les matériaux. Il constitue aussi un excellent instrument de laboratoire et d'enseignement.

II. Caméra à cristaux liquides

Cet appareil sert à visualiser les rayonnements infrarouge et hyperfréquence. Il permet aussi d'évaluer la puissance du rayonnement incident.

La partie sensible est un écran absorbant de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ à faible capacité thermique, recouvert de cristaux liquides cholestériques. La densité minimum de puissance détectable, en régime continu est de 1 mW.cm^{-2} . En régime impulsionnel, la sensibilité est de 1 mj.cm^{-2} . Deux appareils photographiques peuvent être adaptés simultanément. L'éclairage de la surface sensible est réalisé soit en continu pour l'observation visuelle, soit par un flash électronique pour la photographie. Les utilisations sont nombreuses. Parmi celles-ci il faut citer l'étude des modes d'oscillation des lasers infrarouge, des faisceaux hyperfréquence, des interférences, de l'holographie. Il permet aussi l'étude de l'échauffement de pièces ou composants électroniques.

III. Interférométrie à 337 microns à grande sensibilité

L'appareil sert à mesurer les déphasages produits par variation d'indice ou de longueur. Sa sensibilité atteint 10^{-2} franges et sa résolution temporelle 10^{-4} secondes. Il utilise un système original de décalage constant de fréquence, qui le rend insensible aux variations accidentelles de la puissance du faisceau. Le rendement de ses composants optiques autorise l'emploi de détecteurs pyroélectriques, simples et peu coûteux. Il est particulièrement adapté à la mesure de la densité électronique des plasmas, des indices de réfraction, à la métrologie, aux mesures de vibrations.

Cet appareil sert également pour détecter par diffusion la pollution atmosphérique.

Lampes à immersion pour photochimie

Pour répondre aux exigences de ces dernières années, le programme de lampes à immersion Original Hanau * a été étendu à des lampes haute pression de 40 kW et des lampes basse pression de 150 W.

Le programme de lampes à immersion de laboratoire comprend des lampes à vapeur de Hg haute pression, des lampes haute pression dopées aux halogénures métalliques d'une puissance de 150 W et une lampe à vapeur de Hg basse pression d'une puissance de 15 W.

La lampe à vapeur basse pression TNN 15/32 fournit un rayonnement très intense dans la raie 254 nm de résonance du mercure. Ce rayonnement est pratiquement monochromatique car les quelques autres raies dans l'U.V. et le visible présentent un rayonnement relatif très faible.

Les lampes à vapeur de mercure haute pression émettent le spectre caractéristique des raies du mercure entre le proche U.V. (longueur d'onde 240 nm environ) et le visible.

A l'intérieur de ce domaine, on rencontre quelques raies intenses et d'autres plus faibles. La raie la plus intense dans l'U.V. se situe à λ 366 nm. Les raies entre 400 et 600 nm sont suffisantes pour de nombreuses réactions photochimiques.

Pour les lampes à vapeur de Hg haute pression dopées aux halogénures métalliques, on dispose à l'heure actuelle des dopages suivants :

Dopage Z 1 qui présente une intensité importante dans la région 400-450 nm.

Dopage Z 2 qui émet une raie spectrale supplémentaire verte très intense (500-550 nm).

Dopage Z 3 qui fournit une série de raies spectrales supplémentaires, en particulier dans les régions 280-360 nm et 460-510 nm ainsi que dans la zone rouge du spectre.

Le dopage aux halogénures métalliques n'augmente pas l'intensité lumineuse totale de la lampe. Il modifie seulement les intensités relatives des différentes régions du spectre. Par rapport à une lampe à vapeur de Hg haute pression, le dopage aux halogénures métalliques entraîne un affaiblissement de l'intensité des raies spectrales du mercure, en particulier dans la région des courtes longueurs d'ondes.

Le programme de fabrication de lampes à vapeur de Hg haute pression monoblocs comprend trois sources

de rayonnement de 500, 900 et 2 000 W. La lampe à immersion basse pression correspondante a une puissance de 30 W.

Quant aux lampes à immersion à vapeur de Hg haute pression en éléments assemblables, leur puissance (2 000, 4 000, 10 000, 20 000 et 40 000 W) est réglable entre leur valeur nominale et 60 % de celle-ci. Elles peuvent également être dopées.

La lampe à vapeur de Hg basse pression correspond à une puissance de 150 W.

* Ces lampes sont commercialisées, en France, par Jarre-Jacquin, 18, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris. Tél. 033.78.43 et 11.68.

Le microcalorimètre dynamique Picker

Un microcalorimètre à écoulement continu, applicable à la thermodynamique chimique, à l'analyse et à la biochimie

« Écoulement continu » et « miniaturisation » confèrent au microcalorimètre Picker ses remarquables possibilités : sa haute sensibilité, sa précision, sa rapidité ouvrent de nouvelles perspectives pratiques à la thermochimie des milieux fluides. Il est applicable à l'étude thermodynamique des systèmes physico-chimiques (chaleurs de mélange et de réaction) au titrage continu et au titrage par échantillonnage : analyse « en ligne » ou par prélèvement. Il convient à la mesure des capacités calorifiques (valeurs absolues ou différentielles) et à certaines études de cinétique. Enfin des modèles adaptés peuvent mesurer l'activité thermique d'un échantillon liquide même en absence de mélange, ou après un mélange initial : cultures biologiques, activité enzymatique, solutions radioactives, cinétique des réactions lentes.

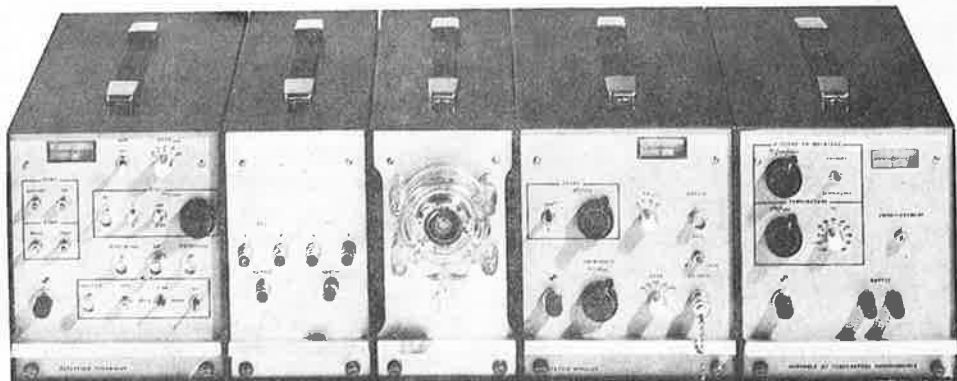
Caractéristiques : seuil de puissance : 0,3 μ W (0,07 μ cal/s) ; seuil de

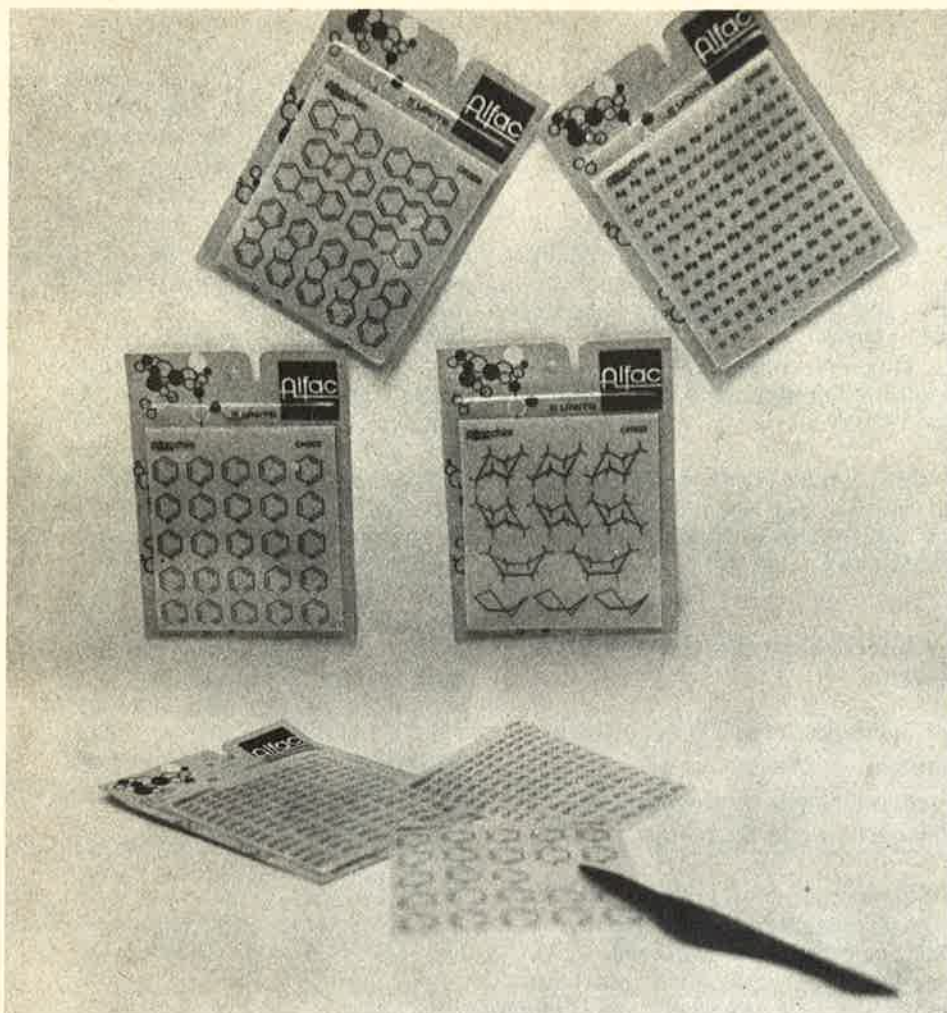
mesure de température, stabilité : $5 \cdot 10^{-6}$ °C (valeur décelable de la variation de température provoquée par une réaction) ; seuil d'énergie spécifique (énergie de réaction rapportée à l'unité de volume du mélange) : $20 \cdot 10^{-6}$ J/cm³ ($5 \cdot 10^{-6}$ cal/cm³) soit pour une solution normale : $20 \cdot 10^{-3}$ J/mole ; seuil de mesure de chaleur spécifique : $50 \cdot 10^{-6}$ J/° C.cm³ ($15 \cdot 10^{-6}$ cal/° C.cm³) ; reproductibilité : 2 % ; constante de temps : 20 s ; programmation des pompes : usuelle pour 0 à 100 % : 5 à 100 mn, MAX avec enregistreur à diagramme déroulant : 400 mn ; débit usuel (somme des deux débits) : 13 mm³/s (0,8 cm³/mn) ; section des tuyauteries : 0,5 mm² ; vitesse d'écoulement moyenne : 2 cm/s ; longueur des échangeurs de chaleur : 20 cm ; temps de séjour moyen des réactifs dans l'échangeur : 10 s ; nature des tuyauteries : externes : P.T.F.E. (téflon), internes : acier inoxydable, (en option) : platine ; température de fonctionnement : 10 à 60 °C ; programmation de température : \pm 0 à 0,1 °C/s (6 °C/mn).

(*) S.E.T.A.R.A.M., 101-103, rue de Sèze, 69 Lyon 6^e, tél. (78) 24.17.41.

Pour un graphisme rationnel des formules chimiques

Le nombre toujours croissant de publications dans le domaine international de la chimie, et leurs exigences en dessins scientifiques, ont incité la Société Alfac, spécialiste des systèmes de lettrage par transfert, à lancer Alfac Chim, une gamme nouvelle de symboles chimiques normalisés à décalquer à sec par simple frottement. 37 références permettent de composer les formules les plus complexes en juxtaposant les symboles, entiers ou fractionnés. Avec les symboles Alfac Chim, tous les chimistes peuvent désormais dessiner eux-mêmes leurs schémas de formules directement sur le document définitif ; ils obtiennent immédiatement des tracés d'une





grande précision, d'une présentation homogène et d'une lecture universelle, prêts à l'impression.

Le procédé Alfac Chim supprime le poste « dessin », auparavant confié à des intermédiaires, souvent source d'erreurs et de retards dus à d'incessantes rectifications.

Alfac Chim permet ainsi un gain de temps et une économie appréciables dans l'élaboration de toute publication chimique.

Pour toucher directement les scientifiques, la gamme Alfac Chim, présentée sous blisters, est en vente chez les fournisseurs de produits pour laboratoires, et chez les dépositaires Alfac.

Société Artom Alfac Decadry,
22, rue Louis-Rolland, 92120 Montrouge.
Tél. : 735.11.20.

Nouveau système de mesure de températures sans contact

La société Land Pyrometers Ltd., vient de réaliser un système de mesure de température sans contact, le « System II » (voir la photographie ci-jointe). Ce système fournit un signal « conditionné » pratiquement utilisable par n'importe quel type de système d'affichage ou de traitement des données. Le Système II peut servir à résoudre les

problèmes posés par la mesure des températures dans maintes industries, notamment dans les aciéries, les verreries, l'industrie chimique, l'industrie alimentaire, les fabriques de caoutchouc et de matières plastiques. Il peut mesurer avec une égale précision entre 0 et 3 000 °C (et même au-delà) la température de matériaux ou de surfaces dont les dimensions varient d'un millimètre à un ou même deux mètres. Ces matériaux ou surfaces peuvent se déplacer lentement ou passer devant le thermomètre à des vitesses allant jusqu'à 400 km/h (111 m/s). Des services de fabrication préliminaires sont dès maintenant installés aux États-Unis, au Japon et en Angleterre.

Le Système II se compose d'un thermomètre à infrarouges se situant normalement entre 600 et 2 400 mm de la surface dont on veut mesurer la température, d'un système de montage et d'accessoires assurant la protection complète du thermomètre et d'un ensemble télécommandé de traitement électronique du signal (cet ensemble est logé dans un coffret à l'abri des éclaboussures ou monté sur panneau).

L'ensemble de traitement électronique peut être conçu de manière à repérer la température de crête, la température moyenne et une

température correspondant à un point déterminé du cycle des températures. Il fournit normalement un signal linéaire de 0,1 mV, 1 mV et 10 mV par °C avec correction d'émissivité.

On peut également disposer de signaux de 0,20 et de 4,20 mA.

L'utilisateur a le choix entre plusieurs centaines de thermomètres dont chacun est conçu pour une série de conditions différentes (type et dimensions de la surface, gamme de températures, distance entre le thermomètre et la surface à mesurer, etc.). La documentation établie par la société renferme des tableaux simples et clairs permettant de choisir l'appareil le plus approprié.

Pour plus amples renseignements, veuillez vous adresser à : Land Pyrometers Limited, Wreakes Lane, Dronfield, Sheffield, Angleterre.

Surveillance séquentielle automatique du niveau hygrométrique en plusieurs points

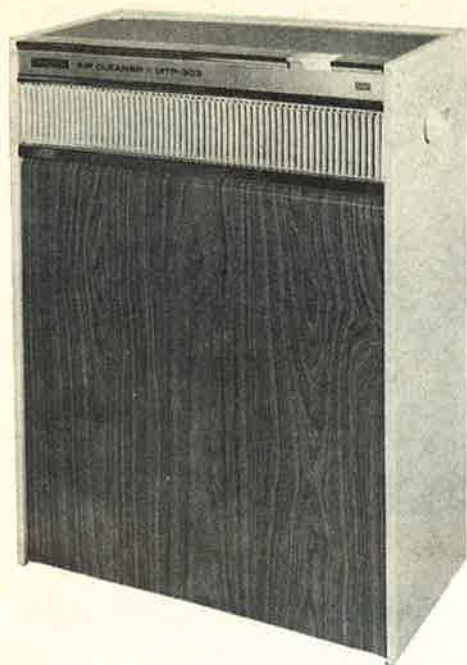
La société Shaw Moisture Meters vient de présenter un hygromètre pouvant surveiller et contrôler en permanence les niveaux hygrométriques séquentiellement en plusieurs points. Il peut détecter des taux d'humidité particulièrement faibles (1 ppm) dans des gaz ou de l'air secs. Il peut également mesurer les niveaux relatifs d'humidité compris entre 0 et 100 % (ou plus élevés) que l'on observe au cours du déroulement des procédés de dessiccation en laboratoire ou en usine.

Pour plus amples renseignements, veuillez vous adresser à : Shaw Moisture Meters, Rawson Road, Westgate, Bradford, Yorks., Angleterre.

« L'Air Cleaner », générateur d'ions négatifs

Alors qu'il est de plus en plus fréquemment question dans la presse médicale et grand-public des bienfaits de l'air ionisé négativement (*Quotidien du Médecin* de juin 1972, *l'Express* du 27.8.73, *l'Auto-Journal* de novembre 1973, *L'Actualité Chimique*), les Japonais viennent de mettre au point un appareil révolutionnaire combinant les avantages d'un purificateur d'air à ceux d'un générateur d'ions. Baptisé « Air Cleaner »*, cet appareil nouveau purifie l'air des appartements, bureaux ou ateliers où on l'installe (au moyen de 3 filtres successifs différents, dont un

* Distribué par Aluminon Company, 7, rue Joubert, 75009 Paris, tél. 280.25.15.



électronique et un à charbon actif), le désodorise, puis l'enrichit en ions négatifs à sa sortie. Cette synergie est indispensable à un rendement optimum, surtout si l'on considère que la durée moyenne de vie des ions est de 30 secondes : il faut qu'ils soient propulsés. (On trouve sur le marché des « ioniseurs » sans purificateur d'air ni air pulsé... ce qui est un non-sens).

L'appareil, aisément déplaçable d'une pièce à une autre, se branche simplement sur n'importe quelle prise de courant 220 V. Sa consommation est infime : celle d'une ampoule électrique, et son fonctionnement pratiquement silencieux.

Le plus grand réservoir de stockage de gaz naturel liquéfié en Europe

La construction d'un réservoir de stockage de gaz naturel liquéfié, qui serait le plus grand d'Europe de ce type, vient d'être achevée, deux mois avant la date prévue, au terminal de Barcelone de Gas Natural S.A., en Espagne. Sa capacité est de 80 000 m³.

Environ 830 t d'acier à 9 % de nickel (nuance d'acier mise au point par Inco) ont été utilisées pour la construction de ce réservoir, qui constitue une partie du réseau dont dispose Gas Natural S.A. pour la distribution du gaz naturel importé de Libye et destiné à la consommation intérieure espagnole. Conçu et réalisé par Felguera Provence S.A., société filiale de Constructions Métalliques de Provence, le réservoir a une hauteur de 37 m et un diamètre intérieur de 54 m. Il a été construit avec des tôles d'acier à 9 % de

nickel d'une longueur de 9,50 m, d'une largeur de 2,40 m et d'une épaisseur de 22,65 mm à la base du réservoir et de 9 mm au sommet.

L'acier à 9 % de nickel a été choisi pour ce réservoir en raison de l'excellente ductilité de ce matériau et de sa résilience aux très basses températures, ainsi que de son faible coefficient de dilatation et de son aptitude au soudage sur place. L'acier a été fourni par Thyssen Niederrhein A.G., Allemagne Fédérale, et par Italsider S.p.A., Italie.

En République Populaire de Chine

Le 16 février, à Pékin, en présence de M. Étienne Manac'h Ambassadeur extraordinaire et plénipotentiaire de France en République Populaire de Chine, China National Technical Import Corporation et Heurtey Industries ont signé trois contrats pour la fourniture à l'Industrie chinoise, de trois complexes ammoniac-urée. Chaque complexe comprend une unité d'ammoniac de 1 000 t/jour selon le procédé Topsoe, une unité d'urée de 1 740 t/jour selon le procédé Stamicarbon, ainsi que les installations générales et les utilités correspondantes.

Le montant global de ces contrats dépasse 600 000 000 F.

Utilisation d'un procédé suédois dans la première usine d'extraction de protéines du colza

La première usine au monde dévolue à la production commerciale de concentrés de protéines de graines de colza, sera construite au Canada à la suite de l'accord intervenu entre la Northern Alberta Rapeseed Processors Ltd. et deux compagnies suédoises, Alfa Laval AB et AB Karlshamns Oljefabriker. Aux termes de cet accord, Alfa Laval fournira, à concurrence d'environ 7 millions de couronnes suédoises, le matériel de traitement nécessaire à une usine capable de produire annuellement quelque 5 000 tonnes de concentré ayant une teneur en protéines de 65 %.

L'usine sera bâtie à Sexsmith (Alberta) et coûtera environ 50 millions de couronnes suédoises. La construction s'effectuera en deux étapes, et l'on en prévoit l'achèvement d'ici un an. La société allemande Möllerconsult, de Hambourg, prend en charge l'organisation et la gestion de l'ensemble du projet.

Le colza, que l'on utilise actuellement, et dans une large mesure, pour la production d'huiles végétales, a tout particulièrement retenu l'attention des

techniciens de l'alimentation, parce que la composition chimique de ses protéines est très proche de celle des protéines animales de haute qualité. A cet égard, les protéines du colza s'avèrent meilleures que les protéines provenant d'autres sources non traditionnelles telles que le soja, lequel est déjà utilisé tant pour l'alimentation humaine que pour l'alimentation animale. D'après les analyses et épreuves en laboratoire auxquelles on procède actuellement en Suède, la qualité des concentrés de protéines du colza pourrait se révéler apte à la consommation humaine mais il est nécessaire que ces essais se poursuivent pendant au moins deux ans avant qu'une autorisation officielle ne puisse être octroyée. En attendant, les concentrés seront commercialisés en tant que fourrage spécial pour animaux monogastriques.

Le procédé permettant d'extraire et de concentrer des protéines, à partir de cette source jusqu'ici inexploitée, fut conjointement mis au point par Karlshamns, filiale de la Société Coopérative Suédoise, et par Alfa Laval. Les graines de colza sont d'abord nettoyées avant de passer par un dispositif spécial qui les débarrassera de leur tégument et de leurs matières fibreuses. Elles sont ensuite soumises à un traitement à chaud et à une lixiviation qui inactive les enzymes et élimine les glucosinolates, puis le produit est desséché avant de passer par la phase d'extraction des protéines et de l'huile. Quant aux matières et sous-produits restants, ils serviront à la production d'une farine de colza convenant à l'alimentation animale.

Le Canada est le premier producteur mondial de colza. La province d'Alberta en a produit à elle seule 775 000 tonnes en 1971, et la récolte prévue pour l'an prochain (1975) devrait s'élever à 1,9 millions de tonnes. Quelque 20 000 tonnes de graines de colza seront annuellement nécessaires à l'approvisionnement de l'usine de Sexsmith en matière première. Aux termes du nouvel accord, la Northern Alberta Rapeseed Processors dispose également d'une option pour l'érection de deux autres usines utilisant le procédé suédois. Celles-ci auront une capacité de production annuelle de 40 000 tonnes de concentré et traiteront 160 000 tonnes de graines.

L'acier inoxydable coloré démarre

Le procédé INCO de coloration de l'acier inoxydable a maintenant

atteint le stade industriel. Une production a déjà commencé en Angleterre, et des licenciés en France et en Italie démarrent leurs fabrications. Comme d'autres licenciés envisagent une production pour les prochains mois, l'industrie européenne des aciers inoxydables disposera ainsi d'un réseau complet de spécialistes de la coloration. La première firme ayant obtenu la licence Inco en Grande-Bretagne est la Stainless Equipment Services Ltd., 72 de Beauvoir Crescent, Londres N1 5SB. Elle commence à produire des panneaux colorés de 1,5 x 0,9 m qui seront utilisés pour la première fois pour revêtir les murs d'une nouvelle usine à Enfield, près de Londres. Elle produira ensuite des tôles colorées qui serviront à fabriquer des panneaux muraux et plaques de portes, profilés de portes et fenêtres, éléments de devantures de magasins, des enseignes, du mobilier métallique et des objets d'art. Cette société envisage également de colorer diverses petites pièces telles que des carreaux de revêtement mural, des poignées, des boutons de portes, des ustensiles de cuisine, de la coutellerie, des articles de table ainsi que de la bijouterie, et prévoit un marché particulièrement important dans les pièces décoratives colorées telles que par exemple les enjoliveurs de roues pour l'industrie automobile.

Le procédé INCO permet de colorer l'acier inoxydable en quatre couleurs fondamentales : rouge, or, vert et bleu ainsi que dans leurs innombrables variantes, offrant de ce fait des possibilités inédites aux artistes et aux « designers » industriels. D'autre part, des motifs et des combinaisons colorés les plus divers peuvent être réalisés sans difficulté.

(I.N.C.O. Nickel n° 38)

Les pots d'échappement qui durent des années

Chacun sait que les pots d'échappement des voitures subissent, à l'intérieur, une corrosion par les gaz et à l'extérieur une corrosion occasionnée par les conditions atmosphériques et le sel répandu sur les chaussées pour fondre la neige. Dans de nombreux cas, ils deviennent inutilisables après seulement une ou deux années de service, ce qui représente à peine 16-20 000 km.

Ces détériorations rapides sont non seulement désagréables et entraînent de fréquentes dépenses de remplacements, mais, ce qui est bien plus grave, comportent des risques

insoupçonnés provoqués par une rupture soudaine en marche ou une fuite de gaz toxiques à l'intérieur du véhicule.

On savait depuis longtemps que le problème de la durée des pots d'échappement pouvait être résolu en abandonnant l'acier doux et en choisissant un acier inoxydable résistant à la corrosion, par exemple du type 18/8, mais, aux yeux des industriels de l'automobile, pour lesquels la concurrence et les prix de revient sont des soucis constants, le supplément de coût était un facteur défavorable. Cette situation est en train de changer dans plusieurs pays européens, où l'on trouve de plus en plus facilement chez les détaillants des pots d'échappement en acier 18/8 bien conçus et à un prix raisonnable. Pour la première fois, on montre à l'automobiliste qu'il est possible d'acheter, moyennant un supplément modique, un pot d'échappement qui va fonctionner sans problème pendant de nombreuses années, peut-être même pendant toute la durée de vie de sa voiture.

En Suède, par exemple, où les hivers longs et rigoureux font que les conditions de circulation sont parmi les plus sévères au monde, un fabricant de pots d'échappement en acier inoxydable 18/8 (A. B. Ferrita, Koping, Stockholm) offre une garantie de trois ans ou de 100 000 km contre les défauts ou vices de fabrication et une garantie illimitée contre la corrosion.

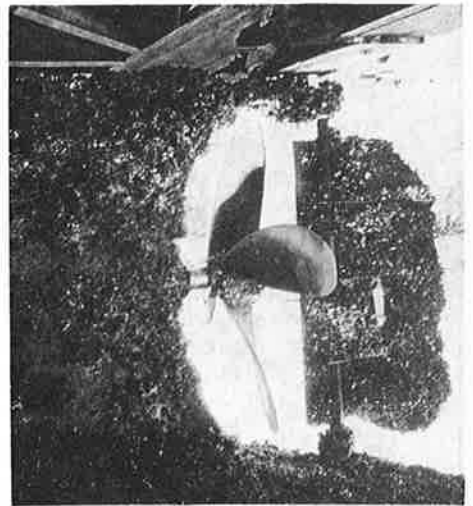
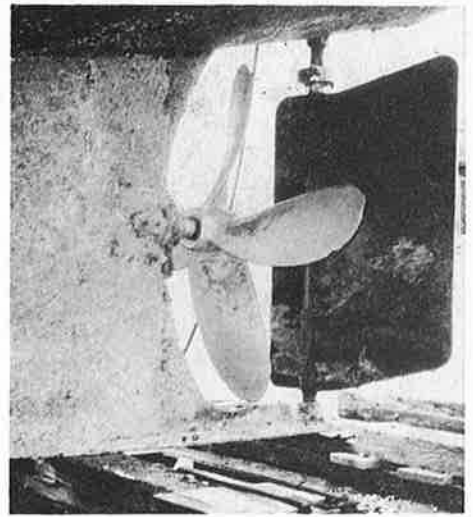
La British Steel Corporation (Division Aciers Spéciaux) est si impressionnée par les possibilités de ventes des pots d'échappement en acier inoxydable qu'elle effectue actuellement des essais de fatigue, de corrosion et de comportement en service à long terme, sur des pots d'échappement légers du type Grundy, mis au point en Nouvelle-Zélande. Cette firme emploie des tôles minces en acier inoxydable du type 302 à 18 % de Cr et 9 % de Ni.

(I.N.C.O. Nickel n° 38)

Pas de bernacles sur les coques en cupro-nickel

Une solution simple à un problème marin vieux comme le monde

Les résultats des dix-huit premiers mois d'essais d'une durée de quatre ans confirment que les coques construites en cupro-nickel 90/10 résistent remarquablement bien aux bernacles et autres organismes marins. Elles restent pratiquement exemptes de toutes incrustations, alors



que les coques en acier, protégées par de la peinture ou des anodes de zinc, doivent être régulièrement grattées et repeintes.

Les essais, entrepris par INCO et l'Association Américaine de Développement du cuivre, sont effectués sur quatre crevettiers lancés en 1971 et exploités au large de San Juan Del Sur (Nicaragua), par les pêcheries Booth. Ils sont identiques dans leur conception, leurs dimensions et leur forme excepté que le « Copper Mariner » possède une coque en cupro-nickel 90/10; les trois autres sont en acier. Ils sont utilisés dans les mêmes conditions et dans les mêmes eaux, ce qui permet une comparaison directe des frais d'exploitation et d'entretien pour toute la période de l'essai.

Au cours des dix-huit premiers mois, le « Copper Mariner » a consommé 15 % de mazout en moins que les bateaux à coque en acier, et ses résultats d'exploitation exprimés en terme de vitesse et d'économie de fuel sont toujours restés aussi bons. Par contre, les trois autres bateaux ont dû passer en cale sèche tous les six mois pour être grattés et repeints, à cause d'importantes incrustations de coquillages. Ceci se

traduit donc, pour le « Copper Mariner », par un gain en disponibilité de 4 %. On a constaté, d'autre part, une substantielle perte de métal sur les coques en acier, risquant ainsi d'entraîner certains renouvellements des tôles au bout de trois ou quatre ans, alors qu'aucune réduction d'épaisseur n'a été décelée sur le cupro-nickel, toutes les tôles étant restées dans les limites des tolérances d'épaisseur d'origine.

Les spécialistes ne s'expliquent pas clairement pourquoi les bernacles et les autres organismes marins ne se fixent pas sur les matériaux tels que le plomb, le zinc, le cuivre et les cupro-nickels.

(I.N.C.O. Nickel n° 38)

Pour contribuer à diminuer la pollution du Rhin

L'usine de produits chimiques Roche à Sisseln (Argovie, Suisse), spécialisée dans la production industrielle de vitamines, va être dotée de la station d'épuration des eaux probablement la plus moderne au monde.

Par rapport aux stations classiques, l'installation présente les innovations suivantes :

a. tous les bassins sont « suspendus », ce qui en permet l'inspection constante des côtés et des fonds, d'où élimination de tout risque de pollution de la nappe phréatique par suintement des eaux usées;

b. à l'exception du dernier bassin qui sera à ciel ouvert, toute l'installation sera sous toit et ventilée; les gaz s'échappant des eaux usées en traitement sont recueillis et épurés au charbon actif;

c. toutes les conduites contenant des eaux usées sont placées dans des canaux étanches;

d. les étapes d'épuration sont au nombre de dix, permettant les opérations suivantes : élimination des solvants chimiques; neutralisation; élimination mécanique des matières solides; élimination des matières organiques par deux processus biologiques successifs; élimination puis solidification des boues pour leur incinération; ventilation et traitement des gaz; un bassin d'équilibre permet l'accumulation des eaux durant le week-end.

Le coût de la station est évalué à 25 millions de francs. Son équipement permettra de traiter les eaux communales de la région. La mise en chantier de cet ouvrage étant prévue pour le courant de Février 1974. L'exploitation devrait débuter en été 1976.

Stimulateurs cardiaques : la revanche de la chimie

L'existence de nombreux malades souffrant d'affections cardiaques a été transformée par l'invention des « stimulateurs », appareils qui régularisent les battements du cœur grâce à des impulsions électriques fournies par un accumulateur miniaturisé.

L'introduction des premiers stimulateurs cardiaques nucléaires avait fait grand bruit. Une grande compagnie de l'industrie chimique vient d'annoncer la mise au point d'une batterie chimique, destinée aux stimulateurs cardiaques, dont la durée de vie égale celle des batteries nucléaires.

Il s'agit là d'une véritable revanche des batteries chimiques, qui avaient été abandonnées au profit des cellules nucléaires, en raison de leur faible durée de vie. Elles devaient être changées tous les deux ans, alors que les stimulateurs nucléaires fonctionnent pendant dix ans sans qu'il soit besoin de les remplacer. Cet avantage décisif compensait le prix nettement supérieur de ces stimulateurs : environ 22 000 francs contre 3 000 pour des stimulateurs à batteries chimiques.

Expérimentée en laboratoire, la nouvelle batterie chimique au sodium et au brome a révélé une durée de vie d'environ 10 ans. Selon ses inventeurs, cette batterie ne coûterait qu'une fraction du prix des stimulateurs nucléaires. Plus petite et plus légère que les cellules chimiques classiques au mercure et au zinc, cette batterie engendre un potentiel trois fois supérieur, voisin de 3,6 volts. Le secret de sa longévité réside dans le fait que ses deux électrodes sont séparées par une céramique à base d'aluminium. Certains phénomènes qui réduisent la durée de vie des cellules ordinaires (tels par exemple que l'autodécharge) se trouvent ainsi éliminés. Outre le réel progrès que cette découverte marque dans le domaine des batteries chimiques, elle démontre également que le recours à l'énergie nucléaire n'est pas une fatalité et que le perfectionnement de techniques déjà existantes peut conduire à un résultat égal sinon supérieur.

François Noiret

Le nom le plus long du monde : une molécule chimique de 2 000 lettres

Le « Guinness Book of World Records » à New York, publication qui homologue les records du monde, a enregistré une molécule chimique au nom le plus long : c'est une

enzyme, la tryptophane synthetase A. Cette protéine, qui comprend 1 285 atomes de carbone, 2 501 d'hydrogène, 343 d'azote, 375 d'oxygène et 8 de soufre, porte un nom de nomenclature qui énumère les nombreux acides aminés qui la composent, et dont l'écriture n'est guère aisée :

« methionylglutaminylarginyl... », etc. Le nom entier nécessite près de 2 000 lettres, et n'occupe pas moins d'une page dactylographiée !

Une île artificielle en béton pour exploiter le pétrole de la Mer du Nord

Pour l'exploitation du puits de pétrole qu'elle a foré dans la Mer du Nord, à 280 km au large de la pointe sud de la Norvège, une compagnie norvégienne a fait préfabriquer sur terre ferme, à l'intérieur d'un fjord, une véritable île artificielle en béton comprenant des logements pour le personnel, des équipements mécaniques et techniques et un réservoir d'une capacité de 160 000 m³ où les pétroliers viendront faire le plein. Mesurant 95 m de diamètre, haute de 90 m, cette île occupe une surface au sol de 7 350 m². Elle est composée de milliers d'éléments de béton préfabriqués, en particulier les 8 000 pièces composant le bouclier protégeant l'île (et notamment le réservoir) contre les vagues et les courants sous-marins.

L'assemblage de ces éléments a été rendu possible grâce à l'emploi d'une résine époxyde mise au point par l'industrie chimique suisse et qui a été choisie pour ses remarquables qualités de résistance aux chocs, aux variations de température et à la corrosion des eaux de mer.

Une fois terminée, l'île artificielle Ekofisk, d'un poids de 215 000 t, a été « flottée » par des remorqueurs sur une distance de 350 km. Elle repose aujourd'hui par 70 m de fond et dépasse le niveau de la mer de 20 m.

Le fluor prévient la décalcification des os des personnes âgées

Lors d'un récent congrès médical à Baden (Autriche), des médecins des hôpitaux de Bâle et de Saint-Gall ont démontré que le fluor, connu pour prévenir la carie dentaire, protège aussi les os contre la décalcification. Ce produit convient donc au traitement de l'ostéoporose (décalcification des os) qui est à l'origine de beaucoup de fractures dont les femmes sont plus particulièrement victimes lors de la

ménopause. Un traitement systématique de ces patientes avec du fluorure de sodium a montré que cette substance chimique a pour effet d'arrêter l'évolution de l'ostéoporose et de stimuler la croissance des tissus osseux.

Les disques seront-ils plus légers ?

Depuis 1947, l'emploi de chloroacétates de polyvinyle comme matière première a révolutionné l'industrie des disques. L'utilisation de ce matériau synthétique a permis une reproduction musicale bien plus fidèle; elle a rendu possible la gravure en microsillon de longue durée et enfin l'enregistrement en stéréophonie. De plus, cette matière est incassable, ce qui n'était pas le cas des disques d'antan. Le renchérissement et la pénurie des produits pétrochimiques (au nombre desquels figurent les acétates de polyvinyle) place depuis quelques mois l'industrie mondiale du disque devant divers problèmes. Les prix de vente vont probablement encore augmenter.

En France, où la consommation en disques est d'environ 200 grammes par an et par habitant, les spécialistes étudient la possibilité de presser des disques plus légers pour économiser la matière première; on envisage aussi de multiplier l'enregistrement de « super 45 tours » qui permettent d'enregistrer quatre titres au lieu de deux sur la même surface.

Boom sur l'huile de ricin

On n'utilisait autrefois le ricin qu'à des fins médicinales. Aujourd'hui, cette plante est considérée comme l'une des plus riches parmi les plantes oléagineuses, ses graines contenant 50 % d'huile et 20 % de protéines. L'huile de ricin trouve de nombreuses applications industrielles, notamment dans la fabrication des cosmétiques, des lubrifiants, des couleurs et vernis, des matières plastiques et cires artificielles et comme carburant.

Du fait des pénuries de pétrole et de produits pétrochimiques, la demande en huile de ricin connaît un « boom » dont profitent les entreprises brésiliennes s'occupant de l'extraction de l'huile de ricin et qui sont situées en grande partie dans l'État de Bahia. Pratiquement, toute la production du Brésil, estimée à 350 000 t par an, sera exportée. Les prix ont passé de 400 dollars la tonne en 1972 à environ 1 000 dollars la tonne au début de 1974.

Nouvelles des Communautés européennes

Protection sanitaire

La Commission européenne vient de proposer au Conseil de ministres de modifier les directives fixant les normes de base relatives à la protection sanitaire de la population et des travailleurs, contre les dangers résultant des rayonnements ionisants. Il s'agit d'une mise à jour de ces normes en conformité avec l'évolution des techniques et des connaissances (doses maximales admissibles, radiotoxicité, niveau d'intervention, etc.). Dans cette nouvelle mise à jour la Commission a tenu à souligner la nécessité de réduire l'irradiation de la population par suite de l'apparition sur le marché d'un certain nombre de sources susceptibles d'émettre des rayonnements ionisants (appareils de télévision, objets de consommation courante renfermant des substances radioactives, etc.). Elle constate d'autre part que l'utilisation pacifique des rayonnements ionisants ne doit pas entraîner une augmentation des expositions si une bonne radioprotection est assurée et si des normes strictes sont respectées.

Désormais, les experts nationaux des pays de la Communauté feront parvenir à la Commission européenne une note décrivant leur programme national de recherche dans le domaine du traitement et du stockage des déchets radioactifs, afin que puisse être précisée l'action communautaire à entreprendre dans ce domaine.

Pollution par CO

Soixante spécialistes des États membres de la Communauté européenne et de plusieurs pays ont participé au mois de Décembre à un colloque organisé par la Commission européenne sur la pollution de l'environnement par le monoxyde de carbone et santé publique. Le monoxyde de carbone a été reconnu comme un agent aggravant les maladies pré-existantes et comme un agent étiologique probable dans la sclérose vasculaire à partir de certains niveaux d'imprégnation. Les participants au colloque ont émis le souhait qu'un programme d'harmonisation des méthodes de mesure de carboxyhémoglobine dans le sang soit mis en œuvre par la Commission européenne.

Production d'eau alimentaire

La Commission européenne propose que soient fixés, de façon uniforme

pour l'ensemble de la Communauté, des seuils limites qui définissent la qualité requise des eaux superficielles utilisées pour la production d'eau alimentaire. Ces seuils concernent la concentration en différents produits toxiques (mercure, plomb, pesticides, etc.) et un certain nombre de paramètres qui peuvent avoir des effets nuisibles (conductivité, coloration, température, etc.).

Les niveaux admissibles retenus par la Commission européenne sont présentés de la manière suivante : certains seuils ont une valeur impérative et ont un effet contraignant; d'autres sont fixés à titre indicatif et doivent être considérés comme lignes directrices; toutefois des dérogations peuvent être admises pour certains, notamment en raison de circonstances météorologiques ou géographiques exceptionnelles.

Utilisation du D.D.T.

L'utilisation du D.D.T. n'est plus autorisée dans la plupart des États membres pour beaucoup d'usages agricoles. Toutefois, la production de D.D.T. se poursuit car son emploi revêt une grande importance pour les pays en voie de développement, en particulier pour la lutte contre les maladies transmissibles par les insectes et les parasites. Cependant, les conséquences des teneurs en D.D.T. sur les éléments de l'environnement et leur signification font actuellement l'objet d'études dans le cadre du programme d'actions communautaires de protection de l'environnement. Ce problème a déjà été examiné au cours de plusieurs réunions d'experts. Un nouvel examen s'avère toutefois nécessaire, en raison de l'imprécision des données dont on dispose.

Du plomb dans les potages industriels ?

Une enquête a montré que la teneur en plomb des potages « industriels » pouvait dépasser jusqu'à deux fois les normes établies par l'organisation mondiale de la santé. Mais, depuis, d'autres instituts ont effectué des analyses d'après lesquelles le contenu réel en plomb des potages industriels est très en dessous des quantités admises par l'O.M.S. Ces concentrations en plomb ne présentent donc aucun danger pour la santé des consommateurs, en l'état actuel des connaissances, estime la Commission européenne dans sa réponse à une question écrite d'un membre du Parlement européen.

Sur l'énergie solaire

Les recherches sur l'utilisation industrielle de l'énergie solaire sont encore au stade préliminaire, et la Commission européenne envisage de mettre en œuvre un programme dans ce domaine de façon progressive, à la fois sur le plan budgétaire et sur le plan de l'orientation technologique. C'est ce que vient de répondre la Commission européenne à une question écrite d'un membre du Parlement européen. Elle précise également que les connaissances actuelles sont suffisantes pour permettre l'utilisation de l'énergie solaire dans l'habitat, mais qu'un grand effort reste encore à accomplir pour la commercialisation de cette technique.

Teneur en soufre du gas-oil

La réduction de la teneur en soufre dans le gas-oil contribue à diminuer le niveau de la pollution atmosphérique; aussi la Commission européenne vient de proposer au Conseil de ministres de la Communauté d'adopter des prescriptions communautaires visant à réduire progressivement cette teneur en soufre qui devra être finalement limitée à respectivement 0,3 et 0,5 %, le 1^{er} octobre 1980, pour les deux qualités de gas-oils qui seront alors seules admises sur le marché de la Communauté.

Sur l'alimentation animale

Dans la littérature scientifique, on attribue une action cancérigène aux œstrogènes. Selon les informations dont la Commission européenne dispose, sept des neuf États membres de la Communauté interdisent formellement l'administration d'hormones telles que l'œstrogène aux veaux d'abattage en vue de leur engraissement.

D'autre part, la Commission européenne estime que, selon l'état actuel des connaissances scientifiques, l'emploi dans l'alimentation animale de certains antibiotiques, tels que la tétracycline, n'apparaît pas exempt de risques de sensibilisation et de résistance bactériennes. Eu égard à ces considérations, la Commission a arrêté en Juillet dernier des mesures visant à limiter l'emploi de ces produits dans l'alimentation animale. Enfin, la Communauté a déjà interdit, par une directive adoptée en 1970, l'emploi dans l'alimentation de stimulateurs de croissance pouvant présenter des dangers.

Stérilisation de produits par irradiation

Environ 80 produits sont aujourd'hui stérilisés par irradiation :

matériel d'emballage pour l'industrie pharmaceutique, instruments chirurgicaux, récipients pour examens de laboratoire, aliments pour animaux, laine et autres produits servant à la fabrication de tapis, crèmes de beauté, etc. C'est ce qui ressort d'une réunion de travail que viennent d'organiser les services de la Commission européenne (bureau Eurisotop) avec les producteurs de la Communauté de produits industriels stérilisés par irradiation.

Mais il apparaît que de nombreux obstacles administratifs et techniques s'opposent encore à un plus large développement de ces méthodes, et un groupe de travail étudiera les moyens de les surmonter.

Colloques, symposiums

Un symposium international sur « Les progrès récents dans l'évaluation des effets de la pollution de l'environnement sur la santé » se tiendra à Paris du 24 au 28 juin 1974. Des renseignements complémentaires peuvent être obtenus auprès de la direction de la protection sanitaire de la Commission européenne (29, rue Aldringer, à Luxembourg).

A l'initiative de la Commission européenne, des journées d'information sur « La lutte technique contre les pollutions en sidérurgie », auront lieu du 24 au 26 septembre prochain. Au cours de ces journées, seront examinés les résultats des études et recherches menées dans ce domaine et analysées les perspectives d'évolution de ces problèmes. Des renseignements complémentaires peuvent être obtenus auprès de la direction générale des affaires sociales de la Commission européenne (29, rue Aldringer à Luxembourg).

La situation et les perspectives d'approvisionnement pétrolier des pays occidentaux

En 1970, les pays occidentaux (États-Unis, Japon, Europe occidentale) ont consommé 61 % de l'énergie mondiale. C'est ce que précise notamment la Commission européenne dans une réponse à une question écrite d'un parlementaire européen sur la situation et les perspectives d'approvisionnement pétrolier des pays occidentaux. Voici l'essentiel des indications fournies par la Commission européenne :

La dépendance énergétique des pays industrialisés

Les États-Unis, l'Europe occidentale et le Japon ont consommé en 1970 un peu plus de 61 % de l'énergie

mondiale (U.R.S.S. et pays de l'Est compris). Ce pourcentage aura tendance à diminuer au cours de la période 1972-1985. Toujours en 1970, ces mêmes pays ont consommé 71 % de la production journalière de pétrole dans le monde, en 1985 ce pourcentage serait de 63 % pour une production quotidienne mondiale de 100 millions de barils environ. Actuellement, les pays industrialisés sont dans une large mesure tributaires des importations de pétrole. Le Japon et l'Europe importent pratiquement tout le pétrole qu'ils consomment, alors que les États-Unis doivent importer 23 % environ de leurs besoins. Vers 1985, il semble que le Japon devrait toujours importer la totalité de ses besoins en pétrole. Aux États-Unis, le déficit passerait de 23 % en 1970 à 40 % en 1980. Cette hypothèse prudente a semblé la plus réaliste bien que des prévisions différentes aient été émises par certains experts et organisations américaines comme le « National Petroleum Council » qui prévoit un niveau d'importation équivalant à 40/50 % des besoins de ce pays vers 1980. Pour l'instant, l'U.R.S.S. est le seul grand pays industrialisé à bénéficier d'un équilibre satisfaisant entre ses ressources pétrolières et sa demande intérieure. A l'avenir, les pays de l'Est pourraient faire appel à des sources extérieures pour certaines quantités d'hydrocarbures.

Les ressources des pays producteurs

Les principaux pays producteurs de pétrole sont localisés dans la région du golfe Persique dont les réserves prouvées à la fin de l'année 1971 sont estimées à environ 367 milliards de barils. Si actuellement les États membres de l'O.P.E.P. contrôlent environ 73 % des réserves mondiales, à l'exception des réserves des pays de l'Est, il est difficile de se prononcer sur le succès des efforts de diversification entrepris dans différentes régions du monde. Du point de vue géographique, les principales réserves prouvées de pétrole se situent, à fin 1972, à concurrence de 8,5 % en Amérique du Nord, de 4,4 % en Amérique latine, de 8,6 % en Afrique, de 16,2 % dans les pays de l'Est (y compris la Chine) et de 57,6 % au Moyen-Orient.

Dans les années à venir, les besoins en capitaux pour satisfaire la demande de produits pétroliers seront très importants. Pour la période 1971-1980, les besoins en capitaux seraient, selon les estimations faites par les milieux financiers, de 500 milliards de dollars, y compris non seulement les investissements, mais également

l'augmentation du fonds de roulement des entreprises et les revenus distribués.

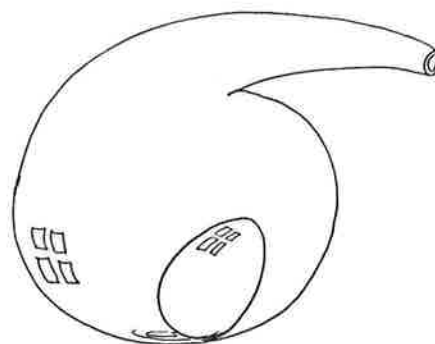
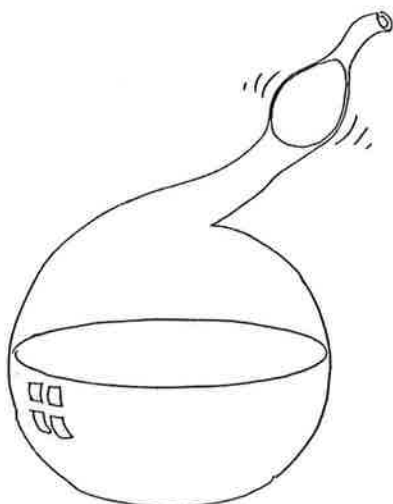
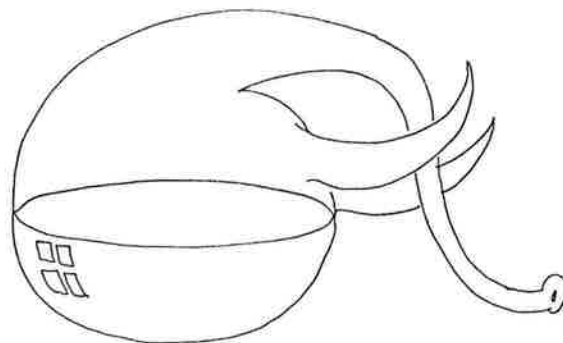
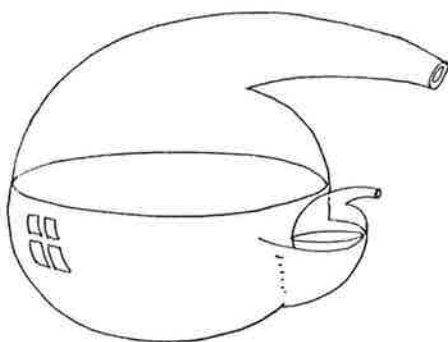
La sécurité d'approvisionnement de la Communauté européenne

Les découvertes en mer du Nord offrent de nouvelles perspectives à l'approvisionnement de la Communauté du point de vue de la

sécurité. L'importance des ressources actuellement connues est cependant relativement limitée; elles pourraient couvrir de 11 à 15 % de la demande totale en pétrole de la Communauté en 1980. La constitution d'une réserve de pétrole couvrant les besoins de 80 jours requiert évidemment une dépense importante qui peut être toutefois limitée par le recours au stockage

souterrain. Les coûts annuels de cette forme de stockage varient en fonction du taux de rémunération du capital de 3 à 4 dollars la tonne, dont plus de la moitié est représentée par les charges financières sur le montant du pétrole brut. A échéance de 20 ans cependant, le coût du stockage souterrain serait fortement réduit après amortissement des installations.

CORNUES DE ZÄÜ



L'insertion de la réforme de l'enseignement des sciences physiques et de la technologie dans le cadre général de la réforme de l'enseignement du second degré

Le 13 mars, à 17 heures, s'est tenue au Siège de la Société Française de Physique, 33, rue Croulebarbe, une conférence de presse au sujet de l'enseignement des sciences physiques dans le second degré.

Cette conférence a été donnée par les Présidents de trois Sociétés : M. Salomon pour la Société Française de Physique, M. Marck pour l'Union des Physiciens, M. Michel pour la Société Chimique de France. M. Guillaumont, secrétaire de la Division « Enseignement » de la Société Chimique de France, assistait à l'entretien.

Voici le texte qui a été remis aux journalistes et qui a été discuté en leur présence.

Depuis près de trois ans, la Commission ministérielle d'étude pour l'enseignement de la physique-chimie-technologie, la « Commission Lagarrigue », a largement avancé dans ses travaux. En janvier 1973, elle déposait un premier rapport décrivant les grandes lignes suivant lesquelles elle orientait son action, en même temps qu'elle fournissait une première évaluation du coût prévisible de la réforme qu'elle préconisait.

Depuis quelques semaines, un élément nouveau est intervenu : la publication, par le Ministère de l'Éducation Nationale, du projet général de réforme de l'enseignement du second degré. (Sa longue préparation avait d'ailleurs servi aux autorités d'argument pour différer, pendant plus d'un an, l'expression de leurs réactions vis-à-vis du rapport Lagarrigue, qu'elles avaient pourtant elles-mêmes réclamées.)

Nous nous devons désormais de rappeler les points essentiels sur lesquels il convient, selon nous, de faire porter l'effort de rénovation de l'enseignement des sciences physiques auquel s'est attachée la Commission Lagarrigue, et d'examiner comment la réforme qu'elle a proposée peut s'insérer dans le cadre du « projet Fontanet ».

I. Les missions de la Commission Lagarrigue

C'est au printemps 1971 que le Ministre Olivier Guichard, à la suite des démarches conjointes de la Société Française de Physique, de l'Union des Physiciens, et de la Société Chimique de France, installait la Commission Lagarrigue.

Il n'est pas inutile de rappeler la mission qui était confiée à celle-ci : *La Commission... a compétence pour toute question relative à l'enseignement de la*

physique, la chimie, et la technologie, dans les premier et deuxième cycles de l'enseignement du second degré, général et technique.

En ce qui concerne la technologie (dont l'apparition était alors limitée au seul premier cycle), il était indiqué : *La Commission s'attachera, en particulier, à mettre en évidence que la technologie ne doit pas être l'occasion d'introduire une nouvelle discipline abstraite dans le cours des études, mais au contraire de développer, chez les enfants, le sens du concret et du raisonnement par intuition. Il convient aussi de donner aux élèves le goût de l'expérimentation, et de satisfaire leur curiosité vis-à-vis du monde scientifique et technique qui les entoure, et qu'ils découvrent à cet âge.*

Mentionnons de plus l'intérêt manifesté pour une permanence des sciences physiques dans les cursus littéraires : *Un soin spécial doit être apporté à l'établissement des programmes des classes de Première et de Terminales « littéraires », qui doivent recevoir, dans cette réforme, un enseignement de sciences physiques important, et adapté à leurs caractéristiques.*

Enfin, il était demandé à la Commission d'exprimer ses vœux relatifs à la formation initiale, scientifique et pédagogique, des futurs professeurs, et à leur formation permanente.

Ne serait-ce que par le jeu de contraintes extérieures, la Commission a dû disperser ses efforts, et, par exemple, élaborer de nouveaux programmes pour le second cycle tout en menant d'ailleurs une recherche plus fondamentale qui trouverait son point normal d'application au niveau du premier cycle.

Mais préalablement à cette activité en quelque sorte technique, elle a néanmoins pu dégager quelques principes fondamentaux : leur respect, à travers les différentes actions, plus spécialisées, menées par la suite, est nécessaire à la cohérence de son intervention.

Il est sans doute utile de donner sur cette « doctrine », qui reçoit notre entière approbation, quelques indications préalables. Nous nous bornerons à trois points fondamentaux, en insistant sur les aspects qui, pour nous physiciens et chimistes, revêtent une importance primordiale :

l'extension nécessaire à l'ensemble du premier cycle de l'enseignement de physique, chimie, technologie ;
le respect par l'enseignement des caractéristiques des sciences physiques comme exemple type de sciences expérimentales, et l'accent qu'il convient de mettre sur leur valeur culturelle ;

l'ouverture nécessaire de l'enseignement des sciences physiques sur le monde technique, par l'intermédiaire de l'enseignement technologique.

II. Les sciences physiques dans le Premier Cycle

La première nécessité qu'a reconnue la Commission Lagarrigue est celle de créer un enseignement d'initiation à la physique, la chimie et la technologie, allant de la 6^e à la 3^e (et qu'il serait d'ailleurs souhaitable d'amorcer dès l'École élémentaire).

Jusqu'à l'introduction, récente et partiellement inachevée, de l'enseignement dit de « technologie » de 4^e et 3^e, notre pays a offert l'exemple, quasi-unique au monde, d'une formation secondaire qui ne s'ouvre sur les sciences physiques et la technique que pour les élèves qui, à 15 ou 16 ans, parviennent dans le second cycle : il semble pourtant évident que ces disciplines combleraient les désirs de plus jeunes adolescents, avides de comprendre le monde qui les entoure et que rebute trop souvent, dans la situation actuelle, l'aspect presque exclusivement théorique de l'enseignement qui leur est dispensé.

Depuis peu, nous disposons d'ailleurs d'une

référence expérimentale qui confirme entièrement ces vues.

A l'initiative des sections locales de la Société Française de Physique et de l'Union des Physiciens, avec le soutien de plusieurs chefs d'établissements et la participation de nombreux professeurs de diverses disciplines, et sous le patronage de la Commission Lagarrigue, se déroule en effet, dans l'agglomération grenobloise, une expérience d'enseignement scientifique intégré en 6^e et 5^e, animée principalement par notre collègue A. Kahane. La presse lui a d'ailleurs réservé un accueil très favorable (voir par exemple un article du « Monde » : *Des physiciens en culotte courte*).

Il apparaît nettement, comme on pouvait d'ailleurs le prévoir, que la concertation entre professeurs valorise en fait l'action de chacun d'eux.

Pour ce qui est, plus particulièrement, des sciences physiques, il ressort que, loin d'être paralysés par le développement insuffisant de leurs connaissances mathématiques, les jeunes élèves trouvent, dans les différentes facettes de l'activité expérimentale, de multiples occasions de manifester une joie d'apprendre, un esprit d'initiative, une créativité, qui retentissent profondément sur l'ensemble de leur comportement scolaire. S'il est trop tôt pour établir des corrélations vraiment quantitatives, il est déjà sûr que cet enseignement ouvert permet de faire disparaître un certain nombre de « blocages » apparus en mathématiques.

C'est là un point fondamental. Notre but n'est pas d'opposer mathématiques et physique : ce qui est en cause, c'est qu'à une période cruciale de leur vie scolaire, au cours de laquelle de nombreux élèves voient leurs « chances » irrémédiablement compromises, au prix d'ailleurs d'un gaspillage aussi préjudiciable à la société qu'aux élèves eux-mêmes, une importance essentielle s'attache à ce que leur soient offertes les occasions les plus nombreuses et les plus variées possibles de trouver au moins un point d'ancrage dans l'activité scolaire au niveau duquel ils puissent garder prise, et garder confiance en eux. « L'égalité des chances » passe avant tout par une diversification des matières offertes à la curiosité des enfants.

Une introduction suffisamment précoce de la physique, la chimie et la technologie offrirait en outre une solution à deux ordres de difficultés supplémentaires actuellement ressenties.

En repoussant en classe de seconde l'apparition de ces disciplines, on oblige les professeurs, qui, malgré tout, doivent bien « commencer par le commencement », à présenter des « rudiments » qui, tant au niveau conceptuel qu'au niveau expérimental, ne correspondent plus au développement intellectuel, aux centres d'intérêt des élèves auxquels ils s'adressent.

L'expérience grenobloise a prouvé l'enthousiasme d'élèves de 6^e et 5^e pour la réalisation de circuits électriques élémentaires ou d'associations de lentilles : c'est précisément ce qui rebutait, et continue à rebuter, des adolescents de première.

D'autre part, en différant indûment la prise de contact des jeunes esprits avec les modes de raisonnement, les concepts, les méthodes des sciences physiques, on laisse se figer en eux des structures mentales précognitives, tout un système d'interprétations erronées et antiscientifiques, qu'il devient vite très difficile d'extirper. Des travaux récents ont prouvé la permanence de ces schémas interprétatifs à travers et malgré l'enseignement du Second Cycle. Ainsi se perpétue une situation étonnante : dans son ensemble, notre pays reste fondamentalement « prégaliléen », en même temps d'ailleurs que s'élargit le fossé entre « techniciens » et « honnêtes gens ». C'est pour nous une raison supplémentaire de

soutenir à fond la Commission Lagarrigue dans sa première revendication : *De la physique, de la chimie, de la technologie, en même temps que les autres disciplines scientifiques, et, si possible, en liaison avec elles, dès le début du Second Degré.*

III. Respecter l'authenticité des sciences physiques et leur valeur culturelle

Le but d'une réforme de l'enseignement des sciences physiques dans le second degré n'est pas de former des physiciens ou des chimistes. Il est de profiter de la démarche spécifique des sciences expérimentales pour inculquer aux élèves l'idée fondamentale que le progrès scientifique, dans son ensemble, correspond à une interaction dialectique entre observation, manipulation, élaboration de modèles progressivement mathématisés, pour finalement revenir à l'expérimentation.

Il faut réhabiliter, en le prolongeant, l'aphorisme pythagoricien : *l'homme est intelligent parce qu'il a une main.*

Ce faisant, on heurte nécessairement des conceptions, profondément enracinées dans le substrat idéologique de ce pays : tout ce vieux fonds aristotélicien-scolastique, rebadigeonné de cartésianisme, qui a progressivement fait dévier notre enseignement de sciences physiques vers cette mathématique du pauvre, étroitement formelle, faussement déductive, qui les défigure complètement. Nous devons faire admettre notre propre critique de la « raison pure », et faire accepter l'idée que, pour une part essentielle de son activité cognitive, l'homme doit mettre en œuvre tout le faisceau de ses capacités, manuelles, sensorielles, intellectuelles qu'il ne peut rester « enfermé dans son poêle », mais doit se résoudre à interroger la nature, en la pliant à ses exigences.

La tâche est formidable : il s'agit d'effectuer une « remise sur ses pieds » du concept même de culture scientifique, en battant en brèche ce qui reste, pour l'honnête homme de France, l'archétype même de la « culture générale ».

De plus, c'est aller contre l'idée qui tend à se répandre (heureusement plutôt chez les non mathématiciens) que « la » mathématique est désormais une opération essentiellement introspective du mathématicien sur lui-même, conception qui, conjuguée avec la reconnaissance, diffuse dans le public, des mathématiques comme modèle de science « noble », ne prépare pas un terrain très favorable au progrès des sciences expérimentales.

Comment, ici, éviter de paraître relancer la « querelle de moines » : physiciens contre mathématiciens ? Heureusement, nous avons nos garants.

A l'instigation de l'Académie des Sciences, plusieurs dizaines de savants ont publié, en novembre 1971, une déclaration préconisant *un enseignement scientifique initiant les élèves au savoir scientifique et aux réalisations techniques, et leur assurant une formation générale harmonieuse et ouverte sur une composante essentielle du monde moderne.* Il était ajouté : *cette harmonie suppose que soit réalisé l'équilibre entre les disciplines abstraites et les sciences d'observation et d'expérimentation... En outre, le plus grand soin doit être apporté à ce que l'enseignement des mathématiques et celui des sciences expérimentales ne s'opposent pas, mais se complètent au contraire, et traduisent, au niveau de l'École, la symbiose et les échanges réciproques qui sont, depuis toujours, une condition nécessaire au progrès des unes et des autres...* Parmi les signataires : plusieurs mathématiciens éminents, dont trois médailles Fields.

Si l'on ajoute que, depuis trois ans, les exemples de collaboration entre mathématiciens et physiciens se multiplient, en particulier au sein ou autour des I.R.E.M.,

on voudra bien admettre que nous n'avançons ici que des arguments de simple bon sens, sur lesquels existe un accord général entre spécialistes, et que nous ne faisons que réclamer le droit à l'authenticité de nos propres disciplines !

Il faut dire aussi qu'en nous refusant à mettre au premier rang de nos arguments les nécessités de la formation des futurs spécialistes des disciplines que nous représentons, en insistant sur l'aspect culturel de l'enseignement nous nous privons volontairement d'une partie de notre audience potentielle.

Bâtir l'enseignement scientifique secondaire en suivant à rebours la cascade Terminales, Classes préparatoires, Grandes Écoles ou Universités, c'est ériger en impératifs des « besoins », des « niveaux nécessaires de connaissances » qui ne sont en fait, bien souvent, que le reflet de certaines habitudes de pensée. Les exemples abondent de pays étrangers où une formation secondaire moins ambitieuse quant au volume total des connaissances acquises par quelques champions, plus soucieuse de susciter l'intérêt, d'éveiller la curiosité du maximum d'élèves, plus exigeante aussi, peut-être, quant à la solidité des connaissances de base inculquées à l'élève moyen, ne semble pas compromettre irrémédiablement la compétence des cadres techniques ou scientifiques !

S'il reste très naturel de garder des traditions universitaires ou scolaires propres à notre pays certains traits originaux, encore conviendrait-il de ne pas s'entêter, au moment de lancer une réforme d'ensemble, à maintenir des habitudes qui sont surtout révélatrices de l'attachement d'une certaine caste à des rites pédagogiques dont les seules considérations techniques ne suffisent pas à justifier la pérennité.

IV. Ouvrir sur l'univers technique l'enseignement des sciences physiques, indissociable d'un enseignement de technologie qui doit être conçu pour permettre cette ouverture

Le dernier reproche majeur que l'on peut faire à l'enseignement de sciences physiques, tel qu'il est actuellement dispensé au niveau du Second Cycle, réside dans le fossé qui le sépare du monde des réalisations techniques que les élèves côtoient quotidiennement.

Autant nous sommes attachés à ce que soit pleinement restituée la richesse épistémologique des sciences expérimentales, autant nous souhaitons que soit également mise en valeur l'étroite connexion entre les progrès de la connaissance fondamentale et les applications techniques auxquelles ils ont conduit. Or notre enseignement aubait depuis longtemps deux pressions convergentes. D'un côté, l'explosion des acquisitions nouvelles, qui caractérise les sciences physiques depuis plus d'un siècle, conduit à l'inflation de la composante théorique des programmes successifs, soucieux de suivre, tant soit peu, ce prodigieux développement; d'un autre côté, les horaires en peau de chagrin se rétrécissent progressivement. Par voie de conséquence, la part de leurs cours que les professeurs peuvent mettre à profit pour montrer les prolongements techniques des découvertes fondamentales, et pour réconcilier leurs élèves avec un monde de *boîtes noires* au sein duquel ils se sentent de plus en plus étrangers s'est vue progressivement réduite.

Il importe de revenir à une situation plus saine.

Une occasion s'offre, semble-t-il, avec l'apparition dans le Premier cycle et les sections générales du Second cycle de la technologie, à condition que l'enseignement de cette discipline soit dûment généralisé, et qu'il soit confié pour l'essentiel, aux maîtres déjà chargés de celui

des sciences physiques, auxquels il conviendrait d'ailleurs d'assurer les compléments de formation, et surtout d'information, qui leur permettraient de mettre en valeur les considérations économiques qui prolongent les aspects plus purement techniques. Il n'en reste que ces derniers gardent une importance primordiale, et que les physiciens et les chimistes sont, au sein du corps enseignant, les seuls à même de les intégrer à un corpus cohérent.

Cependant, notre inquiétude est grande quant à la réalité qui peut se dissimuler derrière le vocable de « technologie ».

Avec l'introduction de cette discipline en 4^e et 3^e, et malgré les efforts de collègues physiciens et chimistes (en particulier au sein de l'Inspection Générale), qui ont permis de « limiter les dégâts », n'a-t-on pas vu apparaître, en effet, un surprenant mélange de « quincaillerie » et de formalisme pseudomathématique très peu révélateur, somme toute, des grands traits de la réalité technique.

On hésite à juger si sévèrement ce nouveau venu dans l'enseignement français, à condamner si abruptement les efforts de ses promoteurs. Mais comment, partant de réflexions fort raisonnables (respect des besoins d'expression orale, graphique, etc..., des élèves; liaison entre activités manuelle et intellectuelle; apprentissage d'une méthode de travail...), ont-ils pu en arriver à imposer à des centaines de milliers de petits Français de disserter pendant des semaines sur la « targette à pène plat », à grand renfort de « schémas sagittaux » et de « matrices logiques » ?

Il y a des indices qui ne trompent pas : ils nous confirment dans notre opposition totale à cette conception de l'enseignement technologique que certains mettent en avant. Pour résumer, disons qu'ils se situent à trois niveaux :

1) Au niveau de l'équilibre entre les différentes activités techniques ou industrielles. Les spécialistes des « constructions mécaniques » manifestent une inévitable propension à exagérer l'importance de cette composante traditionnelle de l'activité technique. Or, à moins de se résoudre à un retour au XIX^e siècle, il convient actuellement d'accorder une place essentielle à l'électrotechnique, l'électronique, la chimie. C'est ce qui nous permet d'avancer que les professeurs de sciences physiques sont actuellement les mieux placés pour offrir aux élèves, dans le prolongement de leurs cours de physique et chimie, un panorama suffisamment vaste et convenablement équilibré sur les activités techniques les plus représentatives d'une économie moderne.

2) Au niveau du langage. Les programmes de « technologie-targette », les commentaires qui les accompagnent, font un grand usage d'une kyrielle de termes forgés pour les besoins de la cause (« objet technologique », « fonction technologique », « matière d'œuvre », « effecteurs », etc...), et qu'on chercherait en vain dans le langage réellement en usage dans les bureaux d'étude. Il est très normal qu'une pratique scientifique ou technique introduise une nouvelle terminologie pour désigner des concepts, des effets, des appareillages récemment apparus. Il est anormal qu'une pédagogie ait besoin d'un vocabulaire propre : c'est signe qu'elle évolue en vase clos, qu'elle est en fait incapable de coller à la réalité qu'elle prétend décrire, et qu'elle dissimule — peut-être inconsciemment — cette inadéquation fondamentale derrière le rideau de fumée d'une phraséologie ésotérique.

3) A un niveau « philosophique ». L'argumentation des tenants de la « Technologie-Construction mécanique » se

fonde sur l'idée qu'elle assure une pédagogie de la « créativité » : par une démarche logique, on amènerait les élèves à se poser le problème technologique dans sa généralité, on libèrerait leur imagination créatrice des entraves de la routine, on les rendrait aptes à concevoir les solutions les plus audacieuses. Dans le domaine technique comme dans celui des sciences, le progrès suppose évidemment la remise en cause de données qui pouvaient paraître intangibles ; il convient parfois d'outre-passer les limites du simple « bon sens ». Mais le bon sens reste un garde-fou très précieux : c'est lui qui permet d'éliminer, *a priori*, toutes sortes de fantaisies pures, et qui évite à l'effort créateur de se disperser dans une multitude de voies sans issue, pour se concentrer là où il est possible d'aller de l'avant. Imposer à la recherche technique la description préalable de toutes les implications possibles entre les données initiales d'un problème et l'ensemble des solutions imaginables, c'est se vouer à répéter, au prix d'une énorme perte de temps, un exercice, lassant et stéréotypé, d'analyse combinatoire : que gagnera-t-on à examiner si, pour préparer un plombage, le dentiste, au lieu de faire tourner sa fraise dans la dent du patient, peut faire tourner la dent autour d'une fraise fixe ? Avec cette conception de l'enseignement technologique, on se trouve visiblement en face de ce qu'on peut décrire comme une retombée pédagogique du structuralisme vulgaire : il faut montrer que la technologie est « noble », qu'elle « pense », et qu'elle pense noblement ; alors, on la travestit d'oripeaux pseudomathématiques ; on renonce à traduire la richesse, la diversité, l'élan créateur propre des sciences et des techniques, et on leur substitue un « règlement intérieur de la créativité ». Avant même que de s'être généralisée, cette technologie exagère déjà tous les défauts qui nous inquiètent tant dans l'enseignement des sciences physiques. Notre désaccord ne peut être que total.

Le projet ministériel prévoit la généralisation de l'enseignement de technologie dans le premier comme dans le second cycle. Cette généralisation proposée comble nos vœux, mais il convient que soient dûment corrigées quelques conceptions insoutenables qui ont cours dans certains milieux. Nous estimons que le rassemblement, au sein d'associations telles que les nôtres, de scientifiques dont certains travaillent, dans l'industrie ou les grandes entreprises d'état, au niveau des applications les plus variées de la physique, et dont tous ont un contact quotidien avec des ateliers ou des bureaux d'étude, nous donne quelque autorité pour discerner ce qu'est la technique et ce que peut être la technologie enseignée. Nous n'imaginons pas qu'elle puisse être judicieusement enseignée autrement que comme un prolongement des cours de sciences physiques, et, en partie au moins, par les mêmes professeurs.

Notre réflexion s'inspire d'ailleurs d'une référence actuelle : cet enseignement totalement intégré est quotidiennement pratiqué avec succès par des maîtres diplômés de sciences physiques, dans de nombreuses classes de 4^e et de 3^e. Mieux encore, une expérience pédagogique, profondément originale et pleine de promesses, est en cours sous l'égide de la commission Lagarrigue. Animée par notre collègue Delacote, y participent en complet accord des physiciens, des chimistes et des technologues ; elle permet aux élèves de s'initier aux sciences physiques et techniques, d'en percevoir les méthodes et les modes de pensée, d'en découvrir quelques lois simples, à partir de la manipulation d'objets courants et de l'observation de phénomènes ordinaires groupés par thèmes d'intérêt ou modules. Il serait profondément regrettable qu'une telle expérience ne soit pas l'ébauche d'un épanouissement des sciences dans le premier cycle.

V. Les voies d'un humanisme moderne

S'il y a une commission Lagarrigue, si la Société Française de Physique, la Société Chimique de France, l'Union des Physiciens, de nombreux académiciens et des professeurs au Collège de France de toutes disciplines ont réclamé et obtenu sa création et ont plaidé en faveur de l'accroissement des moyens de tous ordres accordés à l'enseignement des sciences physiques et de la technologie, c'est qu'il était devenu manifeste que la situation étriquée qui était faite à celui-ci le mettait dans l'impossibilité de remplir sa double tâche : faire valoir l'originalité méthodologique et la richesse culturelle des sciences expérimentales, faciliter aux élèves la compréhension des grands phénomènes naturels et des grandes réalisations techniques.

Dans la France de 1880, le jeune Français moyen visait le certificat d'études; il devait connaître l'orthographe, La Fontaine et Victor Hugo, Vercingétorix, Jeanne d'Arc et Napoléon, « ses » départements, l'arithmétique élémentaire. Dans la France de 1980, son arrière-petit-fils devra être bachelier et connaître l'orthographe, une littérature et une histoire mondiales enrichies des acquis d'un nouveau siècle écoulé, les grands courants économiques mondiaux, l'algèbre et un peu d'analyse, l'architecture de l'Univers et celle de l'atome, et avoir quelques notions un peu précises sur l'automobile, la télévision, la pétrochimie et les ordinateurs.

Il devra être entré en contact avec les hommes, morts et vivants, par ses yeux, ses oreilles et sa pensée, et en contact avec la matière par ses mains, ses sens et sa pensée, car, alors seulement, il sera près de tous ceux qui, quotidiennement façonnent le monde. Et tout ceci, qui prend beaucoup de temps et demande beaucoup d'efforts n'a jamais pu être réellement tenté. Aura-t-on enfin la volonté politique, le courage, de respecter cette nouvelle exigence de l'humanisme ?

Communiqués de l'Union des Physiciens

Vœux sur l'insertion des sciences physiques dans une réforme globale de l'enseignement secondaire

Réuni le 2 mars 1974, le Conseil de l'Union des Physiciens :

— Proteste contre tout projet prévoyant une fois de plus une réduction de l'horaire dévolu aux sciences physiques dans la section scientifique du second cycle général, nuisant par là même à la formation préliminaire des futurs cadres de la nation.

— Proteste également contre la place réduite des sciences physiques dans la classe de Seconde, dite indifférenciée, du second cycle général, place qui ne permettra pas de juger valablement les élèves dans une discipline avec laquelle ils sont confrontés pour la première fois.

— Regrette profondément l'absence des sciences expérimentales parmi les disciplines obligatoires des

sections A et B de Première et de Terminale, absence qui marquera un déséquilibre fondamental dans la culture des élèves de ces sections.

— Rappelant que les sciences physiques constituent une ouverture à la fois vers le monde des phénomènes et vers celui des techniques, demande que, dans l'ensemble du second cycle, un cadre optionnel leur soit offert pour pouvoir remplir ce double rôle.

— S'étonnant que des enseignements de soutien ou d'approfondissement ne soient prévus que pour trois disciplines, ce qui a pour effet d'établir une hiérarchie parmi les matières éducatives, demande que cette prévision soit généralisée à l'ensemble des disciplines obligatoires d'une section.

— Considérant qu'il est temps de mettre fin à une situation qui bannit les sciences physiques du premier cycle des études secondaires, situation dont on ne trouve que très peu d'exemples dans les pays étrangers et qui apparaît comme plus aberrante encore dans le cadre d'une réforme qui se propose d'établir un enseignement commun au cours de ce cycle, demande qu'il soit institué un enseignement de sciences physiques de la classe de Sixième à celle de Troisième.

— Déploie que le Ministère de l'Éducation Nationale ait encouragé la commission d'étude pour l'enseignement de la Physique-Chimie-Technologie à s'engager dans une recherche de rénovation pédagogique et paraisse actuellement infirmer cette politique en réduisant les cadres horaires prévus dans le second cycle et en ne promettant pas clairement d'introduire les sciences physiques et technologiques dans l'ensemble du premier cycle. Le Conseil en vient, dans ces conditions, à s'interroger sur l'opportunité de poursuivre une entreprise de rénovation de l'enseignement des sciences physiques alors que les moyens matériels, et surtout moraux, nécessaires à cette poursuite sont, ou accordés avec parcimonie, ou le plus souvent, refusés.

Vœu sur la formation des maîtres

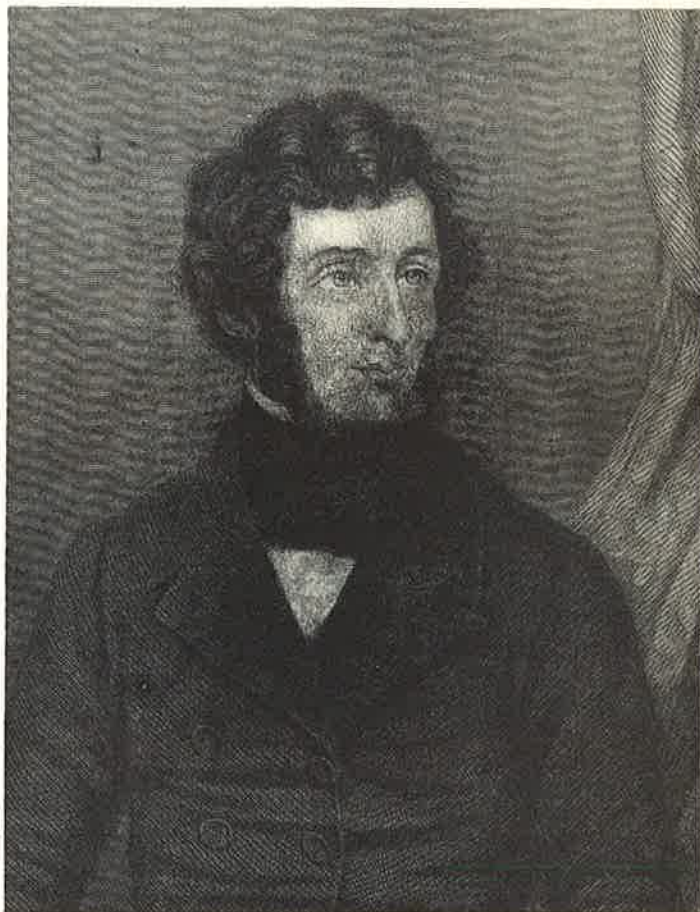
Réuni le 2 mars 1974, le Conseil de l'Union des Physiciens :

— Rejette la création d'un corps distinct de professeurs du premier cycle et souhaite au contraire l'extension du corps des certifiés. Rejette aussi, dans le cas où un corps de professeurs de premier cycle serait créé, toute discrimination portant sur la durée de la formation initiale, qui doit être pour tous de trois ans après l'entrée dans les centres.

— Réprouve l'idée que les centres de formation pourraient former un système complètement fermé et se prononce au contraire pour le système semi-ouvert préconisé par l'ensemble des associations de spécialistes.

— Demande que, au sein des centres de formation, les formations scientifiques et pédagogiques soient menées de pair; demande également que la qualité de la formation scientifique soit sanctionnée par l'acquisition d'une maîtrise.

Friedrich Wöhler
(1800-1882)



(Photo H. Roger-Viollet)

Issu d'une famille aisée, petit-fils d'un écuyer de Guillaume IX de Hesse et fils d'un honorable bourgeois, Friederich Wöhler naît le 31 juillet 1800 à Eschersheim, près de Francfort. Son premier âge se situe dans une période où l'Allemagne subit l'occupation étrangère. Premières images qui éveilleront plus tard, chez le futur chimiste, de légitimes élans patriotiques. Et s'il est vrai que l'adolescent fait preuve d'une curiosité précoce, quelques penchants héréditaires l'entraînent aussi vers l'équitation, l'escrime et la chasse. Grand, robuste, bâti pour le sport, Friederich n'entre pas moins en 1821 à l'université de Heidelberg, où le réputé

Léopold Gmelin le pousse à partir pour Stockholm, chez Berzélius, sitôt son doctorat en médecine soutenu. A vingt ans, le jeune Wöhler semble déjà promis à une carrière flatteuse.

Auprès du maître suédois dont il va devenir le plus cher disciple, la vie de travail est austère. « Le laboratoire était composé de deux pièces... On n'y voyait ni fourneaux, ni évacuation de vapeurs, et il n'y avait pas de conduites d'eau. Dans l'une des pièces, deux tables ordinaires en sapin, aux murs quelques placards où se trouvaient des réactifs, au milieu la cuve à mercure et la table de soufflage du verre... L'installation de lavage de la vaisselle consistait en un réservoir d'eau en grès. Dans l'autre pièce il y avait des balances et autres instruments, un atelier attenant était doté d'un tour. Dans la cuisine il y avait un four à calciner et un bain de sable chauffé en permanence... » Wöhler est frappé d'étonnement devant des ressources aussi chétives. « Je me trouvais comme en rêve, dit-il, ne pouvant croire que c'était bien là des lieux devenus classiques. » Dans ce modeste cadre qu'ont déjà connu ses anciens — Gmelin, Mitscherlich, Rose — Wöhler s'initie avec endurance à l'analyse minérale quantitative, « sa bête noire » confiera-t-il. Il se familiarise avec quelques préparations de sélénium, de lithine, d'oxyde de cérium, de protoxyde de tungstène. Après avoir étudié l'action de l'hydrogène sulfuré, du sulfure de potassium et de l'ammoniaque sur le cyanogène — produit décidément en vogue à cette époque — il revient à Francfort en 1824 et prend en charge, l'année suivante, un enseignement dans une école professionnelle de Berlin. Premier hôte que lui a procuré Gmelin, et non sans mal car les postes étaient rares.

* * *

Ce sera désormais l'un des traits de Wöhler de porter un égal intérêt à la chimie minérale et aux produits carbonés, fait assez rare dans nos annales. Son activité scientifique se signalera, on le sait, non seulement par une préparation originale de l'aluminium — ensuite développée par Sainte-Claire Deville —, par l'isolement du béryllium et la séparation de l'yttrium, mais aussi et surtout, en 1828, par l'obtention artificielle, à partir de la série cyanique, d'une substance éminemment représentative du règne animal : l'urée. Cette seule acquisition, demeurée célèbre, ouvrira un prodigieux domaine de recherches, à une époque où la formation de tout composé organique naturel se trouvait encore attribuée à des forces mystérieuses, dites « vitales ».

Fait qui eut aussi son importance, du travail sur l'urée date la durable affection qui vint unir si longtemps Wöhler à Liebig, ainsi qu'en témoignent les centaines de lettres échangées entre eux sur un demi-siècle. « Les liens qui nous uniront toujours dans le souvenir des hommes, écrit Liebig, seront un exemple peu fréquent de deux amis qui luttèrent ensemble dans un même domaine, sans jalousie ni rancune. » En parlant de rancune, Liebig faisait allusion au différend qui s'était élevé à propos de la structure de l'acide cyanique, et qui s'était terminé à l'avantage de Wöhler. Dès 1830 les noms de Liebig et de Wöhler se trouveront donc associés dans de nombreuses publications sur la série cyanée, qui suscitait toujours à cette époque des recherches passionnées. L'influence de Liebig sera déterminante lorsque Wöhler

tendra à s'absorber dans des tâches de traduction réclamées par Berzélius. « Tu gaspilles ton temps à des travaux qui ne sont pas dignes de toi, lui dit Liebig... Au diable avec tes écritures ! Va au laboratoire, c'est là qu'est ta place. » Cette influence ne sera pas moins décisive lorsque Liebig incitera Wöhler à se marier, en 1831. A Cassel même, où il avait connu son épouse, Wöhler accède à un poste d'enseignement. En 1836 il sera professeur à la Faculté de médecine de Gottingen. Depuis déjà longtemps ses recherches sont inséparables de celles de son ami, notamment dans l'étude du groupe urique et de la série benzoïque, surtout dans la connaissance du chlorure de benzoyle, dont la préparation et les propriétés feront grand bruit en Europe.

On peut tenir pour regrettable, semble-t-il, que l'obtention artificielle de l'urée, d'une portée cependant exceptionnelle, n'ait pas entraîné chez Wöhler une nouvelle ferveur pour la chimie organique. Sans doute n'avait-il pas mesuré l'étendue réelle de sa découverte. Il se révèle à cet égard fort différent d'un Berthelot qui, après avoir préparé par de nouvelles voies l'alcool et l'acide formique, se vouera à la synthèse totale avec une prodigieuse impétuosité. Aucune fièvre comparable ne va s'emparer du grand compagnon de Liebig. Bien au contraire, il reprendra ses recherches favorites de chimie minérale. Ses innombrables travaux à cet égard ne seront d'ailleurs pas sans d'importantes applications métallurgiques, comme dans le cas de l'industrie du nickel et au premier chef de l'industrie de l'aluminium *. Aujourd'hui encore ses travaux sur le bore, le tungstène, le molybdène, le chrome, le tantale, le titane, le cérium, l'osmium, l'uranium et surtout le silicium font autorité. Rares sont les métaux ou les sels métalliques dont Wöhler n'a pas décrit ou précisé les préparations et les propriétés particulières. Tout comme Liebig dans le cas du brome, il avait eu en mains le vanadium sans avoir su le reconnaître comme élément nouveau.

Peu enclin aux envolées spéculatives, l'homme se présente en définitive à nos yeux comme un observateur incomparable, froid, réfléchi, apte à pressentir les conditions favorables à l'expérience. « Mon imagination est assez souple, remarque-t-il, mais je suis maladroit pour penser... L'organe de la pensée philosophique me fait complètement défaut... » Sur bien des points, Wöhler pourrait nous rappeler Chevreul... « Je n'ai pas le don, écrit-il, de participer activement aux événements du siècle. Mais comme tout irait mieux dans le monde si des milliers d'autres hommes, aussi peu doués que moi, s'abstenaient ! Le mal de ce siècle est que chacun se croit obligé de prendre la parole et d'émettre des jugements lorsqu'il s'agit des affaires de l'État... »

La légende veut que peu avant sa mort Wöhler ait invité l'un de ses amis à partir, « sans quoi il finirait par avoir des regrets », et que sa dernière peine ait été « de mettre toute la maison en mouvement ».

* Napoléon III, qui s'intéressait beaucoup à la production de l'aluminium, nomma le même jour Wöhler et Sainte-Claire Deville officiers de la Légion d'honneur. Lors de la sortie d'usine de la première barre d'aluminium, Sainte-Claire Deville avait fait frapper une médaille portant à l'avant l'effigie de Napoléon III et au revers l'inscription : Wöhler - 1827.

Chemicus

Analyses des livres reçus

*Progress in reaction kinetics, Vol. 7, Part 1 :
Ion association in proton transfer reactions,
par J. Jones,
publié par Pergamon Press, Oxford, 1973; 82 p.;
£ 1,75.*

Ce livre de 82 pages comprend deux mises au point d'inégale importance :
La première (20 pages) de J. R. Jones traite des associations ioniques dans les réactions de transfert protonique. Après quelques rappels sur la variation des constantes de vitesse en solutions électrolytiques, l'auteur précise la notion de paires d'ions en utilisant la théorie de Prue. Ensuite, il passe en revue les transferts protoniques dans l'eau, l'alcool, les milieux protophiles (ammoniac liquide, cyclohexylamine) de basse constante diélectrique, et les solvants aprotiques comme l'acétonitrile. Divers exemples sont décrits qui mettent en évidence la différence de réactivité des paires d'ions intimes et paires pontées par une molécule de solvant. 68 références de la dernière décennie complètent cet exposé. La deuxième de Westenberg décrit les utilisations de la résonance paramagnétique électronique pour la détermination quantitative des atomes et radicaux libres en phase gazeuse (58 pages). Après un aperçu historique, l'auteur décrit et discute les spectres des principaux atomes et radicaux simples; puis dans une troisième partie aborde la question des intensités théoriques qu'il décrit pour un certain nombre de ces atomes et radicaux libres. La dernière partie traite des mesures pratiques et plus particulièrement des mesures de concentration absolue et de concentration relative.
Cette mise au point suivie de 148 références constitue une bonne introduction à l'utilisation de cette méthode spectroscopique en cinétique chimique.
R. Schaal.

*N.M.R. spectra of simple heterocycles,
par T. J. Batterham,
publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1973;
540 p.; £ 18,75.*

Ce livre fait partie d'une série d'ouvrages traitant de la chimie des hétérocycles et éditée par Edward C. Taylor et Arnold Weissberger. Les systèmes hétérocycles simples forment une large part des bases de la chimie et de la biochimie moderne. Une compilation critique des résultats de R.M.N. a été effectuée afin de simplifier les nombreuses données existant dans la littérature.

Cet ouvrage est à ma connaissance, la première tentative de résumé en un seul volume des données de la littérature sur la résonance magnétique nucléaire des hétérocycles simples. Il couvre la période de 1960 à 1970; décade qui représente la durée pendant laquelle la résonance magnétique nucléaire du proton d'un très grand nombre d'hétérocycles a été fermement établi et abondamment décrite dans la littérature.

Les auteurs ont donc fait une revue critique de tous les articles traitant de tous les aspects de la résonance magnétique nucléaire des hétérocycles simples en incluant cependant suffisamment de données, répertoriées sous forme de tableaux, pour que ce volume puisse servir de handboock pour l'identification de ces systèmes cycliques. Sur ce point cet ouvrage est un outil de travail extrêmement précieux d'une part pour un chercheur qui n'a pas suffisamment de temps pour lire tous les articles traitant du sujet, d'autre part pour le chercheur qui veut simplement avoir une référence du déplacement chimique de tel ou tel proton d'un hétérocycle, dans un solvant donné.

Les détails fondamentaux des spectres des hétérocycles, sont le plus souvent largement décrits, notamment dans le chapitre 2 consacré aux pyridines.

Le plan de l'ouvrage est le suivant :

1^{er} chapitre : introduction générale (7 pages).

2^e chapitre : il est consacré aux hétérocycles simples à 6 atomes (comme les pyridines, pyrimidine, pyridazines, triazine, etc...). Ce chapitre est particulièrement bien développé : l'auteur a su trier les nombreuses données de la littérature, et les exposer sous forme de tableaux très clairs et précis (126 p.).

Le 3^e chapitre traite des hétérocycles simples autres que les cycles à 6 atomes (comme les azyridines, les pyrroles, les azépines) (106 p.).

Le 4^e chapitre est consacré aux hétérocycles plus complexes (hétérocycles azotés bicycliques) (140 p.).

Les chapitres 5 et 6 traitent des hétérocycles ayant pour hétéroatome : l'oxygène et le soufre (100 p.).

Enfin les chapitres 7 et 8 sont consacrés à des systèmes hétérocycles divers contenant un, deux (ou plus) hétéroatomes différents (composé du phosphore : phosphazene, phospholes, composé de l'arsenic, du bore, du silicium, etc...) (140 p.).

L'ouvrage est terminé par deux chapitres plus généraux traitant d'une part du déplacement chimique produit par addition d'un complexe paramagnétique (comme $\text{Eu}(\text{OPM})_3$), d'autre part des possibilités de corrélation, ou d'additivité des lois du déplacement chimique.

Cet ouvrage est donc un outil de travail remarquable et absolument indispensable.

1^o Pour tous les laboratoires de recherche travaillant sur les hétérocycles (en particulier ceux travaillant sur les pyridines diversement substituées, y trouverons pratiquement toutes les informations cherchées).

2^o Pour les spécialistes de résonance magnétique nucléaire. Ces seuls défauts, minimes à mon sens, sont : d'une part : qu'il est en anglais (quand aurons-nous en français des ouvrages d'un tel intérêt scientifique?); d'autre part qu'il est cher (la plupart des librairies spécialisées le vendent : 270 F.)

D. Brodzki.

Les bases de la chimie des composés de coordination, par G. E. Coates, M. L. H. Green, P. Powell et K. Wade, publié par Gauthier-Villars, Paris, 304 p.; 65 F.

Les éditions successives des ouvrages de Coates, Green, Powell et Wade « Organometallic compounds » sont bien connues de tous les chercheurs qui de plus en plus nombreux, s'intéressent à cette discipline nouvelle qui s'est créée en marge de la chimie minérale et de la chimie organique : la chimie des composés organométalliques.

Les bases de la chimie des composés organométalliques est la traduction française d'un ouvrage des mêmes auteurs destiné à être avant tout un manuel d'enseignement et présentant en fait un exposé simplifié et débarrassé des détails expérimentaux des deux tomes de la troisième édition de « Organometallic compounds ».

Le livre débute par deux chapitres de généralités consacrées à la liaison « métal-carbone ». On y trouvera d'abord une classification des composés organométalliques d'après le type de liaison ainsi que des informations relatives à la stabilité de ces composés. Ensuite pour les éléments des groupes principaux le lecteur pourra se familiariser avec les divers modes de formation de la liaison « métal-carbone ».

Le troisième chapitre traite des composés organométalliques des éléments des trois premiers groupes. Il accorde une importance particulière aux caractères structuraux des composés alcoylés ainsi qu'à l'aspect préparatif des composés du lithium, du sodium et des principaux éléments des groupes II et III.

Les composés des éléments des groupes IV et V sont étudiés dans le quatrième chapitre. De par leur importance industrielle, les silicones sont ici l'objet d'un développement particulier.

L'importance théorique et pratique des composés organométalliques des éléments de « transition » vaut que les auteurs y consacrent les six derniers chapitres de l'ouvrage. Le lecteur y trouvera outre des généralités sur la règle des dix-huit électrons et le mode de liaison dans les complexes organométalliques, des informations détaillées sur la préparation des divers composés les structures et les réactions.

La chimie organique du ferrocène et des composés apparentés ainsi que les composés acétyléniques sont traités à part et font l'objet de deux chapitres séparés.

Le livre se termine par un exposé très intéressant du rôle des complexes organométalliques des éléments de transition dans la catalyse. Ce dernier chapitre démontre bien, grâce à des exemples variés (hydrogénation, oxydation, isomérisation) l'importance considérable des catalyseurs homogènes que sont nombre de complexes des métaux de transition.

Destiné à être avant tout didactique, l'ouvrage est traité de façon à accorder une plus grande part aux principes généraux, ceci au détriment du détail. Les sujets les plus abondamment traités sont ceux qui, de par leur difficulté ou leur rôle pratique, revêtent une importance particulière.

La bibliographie annexée à chaque chapitre, permettra au lecteur désireux d'approfondir ses connaissances, de se reporter à des articles plus exhaustifs.

Cet ouvrage, rédigé de façon claire, en langue française, sera une excellente introduction pour tous ceux qui, à des titres divers, veulent se familiariser avec la chimie organométallique.

C. Leclere.

Quantative analysis by N.M.R. spectroscopy, par F. Kasler, publié par Academic Press, Londres, 1973; 190 p.; £ 4,50.

Cet ouvrage, le troisième d'une nouvelle série de monographies « The Analysis of organic materials » (dont les éditeurs sont R. Belcher et D. M. W. Anderson), propose pour la première fois de faire le tour des possibilités de la R.M.N. en analyse quantitative. Les ouvrages les plus connus en R.M.N. ne traitent en effet que bien accessoirement de celles-ci, qui paraissent, certes, moins brillantes que les possibilités d'applications structurales. L'expérience montre, cependant, que l'utilisation quantitative de la R.M.N., triviale lorsqu'on

ne cherche qu'une précision médiocre (par exemple pour suivre une cinétique réactionnelle), exige un contrôle plus subtil des conditions expérimentales lorsqu'on souhaite de meilleures performances.

Aussi, si l'introduction aux principes de la R.M.N. reste courte, bien que claire et utile, l'auteur donne une présentation très détaillée de l'appareil et de l'optimisation de ses performances (en particulier, par accumulation de spectres selon un procédé inédit mis au point à la F.D.A. et dont le « listing » est donné *in extenso*). De même, les contrôles de sensibilité, résolution, stabilité ainsi que le choix des paramètres de mesure (vitesse de balayage, champ H_1 , etc.) qui constituent un préalable à l'obtention des performances optimales sont décrits avec précision (une liste des spécifications des divers appareils commerciaux est d'ailleurs fournie). De même, après une brève définition des effets de structure fine des spectres de haute résolution (le seul point décrit avec quelque détail concernant les réactifs à base de lanthanides), l'auteur donne une tabulation extensive des données utiles à l'expérimentateur, tout au moins en ce qui concerne la résonance du proton (caractéristiques des solvants usuels, etc.).

Il passe enfin à la partie centrale de son ouvrage en présentant les diverses méthodes d'analyse quantitative (à partir des déplacements chimiques, des hauteurs et largeurs de pics) et en les illustrant par de nombreux exemples traités en détail dans les divers domaines accessibles : détermination de masses moléculaires, analyse élémentaire, isotopique, stéréochimie, détermination de l'eau ou des hydrogènes actifs. Ces exemples sont pris autant parmi ceux que fournissent l'industrie ou la pharmacie que parmi les publications de chercheurs. Une brève allusion est faite, enfin, aux possibilités qu'offrent la R.M.N. à basse résolution ou celles des noyaux autres que le proton.

En résumé, l'ouvrage paraît remplir convenablement le but proposé qui est de donner à ceux qui ne connaissent pas la R.M.N. une idée suffisamment précise de ses moyens pour pouvoir l'utiliser d'une manière utile, à condition de pouvoir disposer d'un appareil.

G. Mavel.

Film-forming compositions. Part III,
par Raymond R. Myers et J. S. Long,
publié par Marcel Dekker, New York, 1972; 578 p.;
\$ 48,75.

Ce livre fait partie du « traité sur les peintures et vernis » édité par Raymond R. Myers et J. J. Long dans le but de mettre à la disposition des chimistes l'essentiel des connaissances acquises dans ce domaine. Le traité doit comporter cinq volumes.

Dans ce livre, qui constitue la 3^e partie du premier volume, sont rassemblées 13 contributions d'importance inégale émanant de divers laboratoires industriels. Le 1^{er} chapitre (J. B. Boylan, 76 pages) concerne les propriétés des acides dimérisés et leur utilisation comme agents flexibilisants. De nombreux résumés de brevets et d'articles sont donnés à la fin de ce chapitre. Différents types de vernis (L. G. Montague, 40 pages) et de laques (J. W. Martin, 35 pages) sont passés en revue dans les chapitres 8 et 11. Le lecteur y trouvera des formulations typiques pour de nombreuses applications. La technologie des émulsions aqueuses (L. H. Prinan, 48 pages) est décrite dans le chapitre 2. Une classification des principaux agents tensio-actifs est donnée au chapitre 10 (T. Ginsberg, 39 pages).

L'utilisation des agents plastifiants dans l'industrie des peintures est décrite dans le chapitre 4 (F. M. Ball, 80 pages). Les chapitres 3, 5, 6, 7, 9, 13 sont consacrés respectivement aux résines phénoliques (S. H. Richardson

et W. I. Wertz, 41 pages) aux polyamides (D. H. Wheeler et D. E. Peerman, 19 pages) aux polycarbonates (D. W. Fox et K. B. Goldblum, 13 pages) aux polyesters (F. M. Ball, 48 pages) aux silanes utilisés comme agents d'adhésion (E. P. Plueddemann, 19 pages) et aux silicones (L. H. Brown, 49 pages). Différentes applications des huiles sous-produits de l'industrie du papier sont passées en revue dans le chapitre 12 (R. J. Perez, 32 pages).

La lecture de ce livre est facilitée par l'existence d'un sommaire en tête de chapitre. Chacun des chapitres est clairement exposé et bien documenté. De nombreuses références (plus de six cents) permettent de consulter les travaux originaux. On peut cependant regretter que la plupart des chapitres aient été écrits sans concertation entre les auteurs. Cela donne lieu à des répétitions et même à des omissions. Ainsi certaines résines sont traitées en plusieurs endroits du livre, tels les acides dimérisés (1^{er} et 5^e chapitre), les polyuréthanes (1^{er} et 8^e chapitre), etc... Deux chapitres (2^e et 10^e chapitre) traitent de la polymérisation en émulsion, mais il s'agit uniquement d'émulsions aqueuses.

R. Dick.

Fortschritte der Chemischen Forschung; Topics in current chemistry. Band 36: New methods in chemistry,
par W. Bremser et al.,
publié par Springer-Verlag, Berlin, 1973; 127 p.;
U.S. \$ 11,50.

Rassemblées sous le titre, peu compromettant, de *Nouvelles méthodes en chimie*, nous trouvons dans ce nouveau fascicule des « Fortschritte », quatre revues, d'une trentaine de pages chacune, dont le public malheureusement a peu de chances d'être le même, comme on va pouvoir en juger.

Le premier auteur W. Bremser (Varian GmbH, lors de la rédaction de ce texte) donne, après bien d'autres, un exposé des principes et des applications de la *spectroscopie de photoélectrons* dite E.S.C.A. (exposé qui développe d'ailleurs un article qu'il avait publié précédemment dans *Chemiker Ztg.*). Le principal intérêt de son travail est de donner (en 37 pages et avec 180 références) le point de vue du praticien — fort de son expérience au Laboratoire d'application de Varian — et, par là même, de pouvoir présenter un certain nombre de résultats inédits rassemblés au long de nombreux essais. Sans prétendre être exhaustif sur les possibilités de la méthode, l'auteur en illustre ainsi divers aspects sur des exemples point trop rebattus; une table rassemble par élément les références des travaux publiés jusqu'en 1972.

La deuxième partie, due à H. Suhr (Université de Tübingen) donne en 18 pages et 46 références une vue d'ensemble des *synthèses dans des décharges électriques* (continues, haute fréquence, microondes ainsi que par effet corona). Une foule d'observations empiriques ont été publiées depuis la première expérience dans le domaine, en 1796. Cependant, seuls, les travaux récents fournissent des résultats utilisables pour décrire ces réactions dans des cas typiques : isomérisations (des oléfines et des aromatiques en particulier), éliminations, réactions bimoléculaires. Dans chaque cas, les exemples choisis permettent de se faire une idée de ce que peut être la richesse de cette chimie à laquelle l'auteur se consacre depuis quelques années. Il apparaît, enfin possible, que la connaissance des mécanismes réactionnels, à peu près nulle pour le moment s'enrichisse par l'usage des techniques spectroscopiques les plus modernes.

Les deux dernières parties nous mènent à l'étude des vibrations moléculaires dans les solides cristallins. Tout d'abord, C. J. H. Schutte (Université de Pretoria), après avoir brièvement rappelé le principe de la méthode de Hornig pour analyser les vibrations d'une molécule fortement perturbée par un milieu périodique, passe en revue les travaux les plus significatifs publiés entre 1966 et 1970 permettant une telle analyse. La discussion des résultats obtenus par cette méthode « de la maille unitaire », détaillée pour les groupes minéraux les plus étudiés (ions XY_3 plans, ions XH_4 ou XO_4 tétraédriques, etc.), couvre également les composés organiques. Un bref compte rendu des travaux sur les solutions solides, les changements de phase, les complexes et les gaz solidifiés, termine ce chapitre de 28 pages (27 références).

Pour leur part, J. Brandmüller et H. W. Schrötter (Université de Munich) passent en revue (43 pages, 114 références) l'apport de la spectroscopie Raman à laser dans l'étude de l'état solide et de ses fréquences caractéristiques (phonons, polaritons, plasmons, plasmaritons, magnons, niveaux de Landau) en considérant en particulier les effets non linéaires. Après avoir présenté, d'une manière claire bien que très condensée, les bases de la théorie, les auteurs indiquent (spectres à l'appui) les exemples les plus typiques rencontrés — polaritons de l'iodate de lithium, transitions de Landau dans l'antimoine d'indium, magnons antiferromagnétiques dans le fluorure de fer, etc.

G. Mavel.

Rodd's chemistry of carbon compounds (2^e édition).
Vol. III Aromatic compounds, Part C,
par S. Coffey,
publié par Elsevier Amsterdam, 1973; 334 p.;
Dfl. 100,00.

« La chimie des composés du carbone » de Rodd fait dorénavant partie des monuments de la chimie au même titre que le Beilstein.

Ce traité exhaustif réalise la performance de reprendre la présentation de la chimie organique en n'omettant pas de références importantes.

Le volume III, consacré aux composés aromatiques comporte plusieurs parties. La partie C renferme un seul chapitre (le 12^e) qui traite en 330 pages des composés aromatiques comportant comme substituant 2 atomes d'azote au moins. Ce chapitre unique est divisé en 9 sections :

N-nitroso arylamines et N-nitroso aryl-hydroxylamines ;
nitro arylamines ;
diazoïques aryliques ;
sels d'arènes diazonium ;
triazènes aryliques ;
oxydes de triazènes aryliques ;
azides aryliques ;
dérivés azoïques oxygénés ;
aza arènes, colorants et pigments.

La bibliographie est, comme d'habitude, très complète ; les références les plus récentes que nous avons relevées sont de 1972.

L'utilité d'un tel ouvrage n'est plus à souligner. Le chercheur y trouvera les grandes lignes des connaissances du domaine qu'il désire aborder ainsi que la bibliographie nécessaire à une mise au point ou à la recherche d'un mode opératoire pour la préparation d'un composé de départ.

D. Bernard.

Kinetic systems (Mathematical description of chemical kinetics in solution),
par Christos Capellos et Benon H. J. Bielski,
publié par John Wiley, Chichester, 1972; 138 p.;
£ 5,30.

Ce petit livre contient tous les éléments nécessaires à la résolution des équations mathématiques rencontrées en cinétique chimique. Passant des cas simples (réactions d'ordre 0, 1, 2... n) aux cas plus complexes (réactions réversibles, consécutives, parallèles, catalytiques, etc...) il ne s'éloigne jamais de la réalité et s'appuie sur de nombreux exemples concrets cités en références.

Cet ouvrage s'adresse essentiellement à l'étudiant qui y trouvera de précieux compléments de cours, mais il sera également, pour le chercheur confronté à un problème de cinétique chimique, un aide-mémoire utile.

G. Sauvet.

Kinetics of Ziegler-Natta polymerization,
par Tominga Keii,
publié par Chapman et Hall, London, 1972; 262 p.;
£ 6,00.

L'auteur de ce livre est professeur au Department of Chemical Engineering de l'Institut Technologique de Tokyo. Il a publié de nombreux travaux dans le domaine de la catalyse et en particulier par les systèmes Ziegler-Natta. Les propriétés des polymères obtenus sont discutés en fonction des paramètres cinétiques dans le cas des différents systèmes catalytiques parmi lesquels les systèmes à base de titane sont les plus étudiés. L'éthylène et les α -oléfinés sont les monomères dont les résultats sont discutés le plus en détail. Le livre comporte neuf chapitres :

1. Introduction,
2. Cinétique de la polymérisation du propylène,
3. Modèles cinétiques de polymérisation du propylène,
4. Tacticité et poids moléculaires des polymères Ziegler-Natta,
5. Polymérisation de l'éthylène,
6. Effets de paires d'électrons donneurs et hétérogénéité de la surface,
7. Description de quelques réactions se produisant dans les systèmes catalytiques,
8. Spectre de résonance électronique des systèmes catalytiques,
9. Mécanisme de polymérisation.

Ce livre qui regroupe et discute beaucoup de résultats cinétiques, dont de nombreux sont très controversés, sera utile aux ingénieurs, aux chercheurs, aux étudiants. Il se présente comme exemple moderne de traitement cinétique de réactions complexes.

N. Spassky.

Carbonium ions. Vol. III. Major types (continued),
par G. A. Olah et P. V. R. Schleyer,
publié par John Wiley, Chichester, 1972; 966-1 500 p.;
£ 13,25.

Cet ouvrage fait suite aux deux premiers volumes traitant l'étude générale des carbocations en particulier les aspects généraux, les méthodes d'investigation et de formation. Dans ce volume apparaît surtout l'étude des carbocations cycliques. Il est composé des chapitres suivants :

Les ions non classiques et homoaromatiques, par S. Winstein (40 pages, 49 références).
Les cations homoallyliques et homoaromatiques, par P. S. Story et B. C. Clark Jr. (91 pages, 173 références).
Le 2-Norbornylecation, par G. Dann Sargent (101 pages, 267 références).

Les carbocations cyclopropyles, par H. G. Richey Jr. (93 pages, 275 références).

Les cations cyclopropylcarbinyles et cyclobutyles, par K. B. Wiberg, B. Andes Hess Jr., A. J. Ashi (50 pages, 157 références).

Les ions phénoniums, par C. J. Lancelot, D. J. Cram, P. V. R. Schleyer (136 pages, 130 références).

Dans chaque chapitre sont passées en revue les conditions de préparation et les conditions de stabilité de chaque série de composés. On fait appel aux techniques spectroscopiques, en particulier de la R.M.N., pour déterminer la structure, l'énergie de localisation, de délocalisation et de conjugaison.

L'excellente mise au point faite dans ce volume s'adresse plus particulièrement aux spécialistes et aux chercheurs qui apprécieront en outre une bibliographie très à jour.

H. Nguyen.

Carbonium ions. Vol. IV : Major types (continued), par G. A. Olah et Paul V. R. Schleyer, publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1973; 1 501-1 960 p.; £ 15,00.

Cet ouvrage s'inscrit dans l'étude générale des intermédiaires réactionnels en chimie organique. Il fait suite aux trois premiers volumes qui ont traité des aspects généraux, des méthodes d'investigation et de formation. Ce volume poursuit l'étude des principaux carbocations et se compose de plusieurs chapitres, écrits chacun par des spécialistes :

Les carbocations acryliques, par H. Freedman (78 pages, 156 références).

Les ions cycloheptatriényles, par K. M. Harman (64 pages, 328 références).

Les carbocations azotés, par F. L. Scott et R. N. Butler (54 pages, 172 références).

Les composés hétérocycliques protonés, par G. A. Olah, A. M. White et D. H. O'Brien (86 pages, 197 références).

Les carbocations « sur liaisons pontées », par R. C. Fort Jr (54 pages, 238 références).

Les carbocations dégénérés, par R. E. Leone, J. C. Barborak et P. V. R. Schleyer (104 pages, 136 références).

Chaque chapitre passe en revue les préparations et les stabilités relatives de chaque série de composés, certains étant très stables (cation triphénylméthyle), d'autres seulement postulés (ions aminocarboniums).

L'étude de leur structure et de leurs propriétés chimiques fait appel aux techniques spectroscopiques, comme la R.M.N. du ^{13}C notamment, qui permet d'observer directement le carbone porteur de charge.

Les contributions présentées dans ce volume constituent des mises au point excellentes devant intéresser de nombreux chercheurs qui apprécieront en outre une bibliographie très à jour.

F. Subira.

Fortschritte der Chemischen Forschung. Topics in current chemistry, Vol. 13, fascicule 2 : Photochimie, par A. Davison, M. J. S. Dewar, K. Hafner, E. Heilbronner, V. Hofmann, K. Niedenzu, Kl. Schäfer, G. Wittig; Rédacteur : F. Boschke, publié par Springer Verlag, Berlin, 1969; 224 p.

Photopolymérisation et photoréticulation de polymères, par J. L. R. Williams (en anglais).

Ces processus interviennent soit séparément, soit conjointement dans le traitement des substances photosensibles par la lumière. Quelquefois une photodégradation peut accompagner la photoréticulation. Comme on le voit, le champ de ces réactions est très vaste

et l'auteur a limité la discussion à un certain nombre de points d'intérêt industriel tels que la formation d'images, la photogreffe entre substances à polymériser et substrat, les photopolymérisations par échange tétracentrique d'électrons ou par transfert de charge. Dans le domaine de la photoréticulation sont passés en revue les variations de structure des monomères et des polymères soumis à réticulation, les méthodes sensitométriques destinées à la comparaison de l'efficacité des composés soumis à la photoréticulation, élargissement du domaine spectral utile par adjonction de sensibilisateurs, étude du mécanisme de la photoréticulation. Cet article est du type R & D (54 références).

Photochimie des o-quinones et des α -dicétones,

par M. B. Rubin (en anglais).

Après une introduction bien documentée portant sur les propriétés spectrales (absorption et émission) de ces α -diones, l'auteur traite plus particulièrement les réactions photolytiques, les cycloadditions et la capture d'hydrogène (ou photoréduction).

Selon que l'on opère à l'état gazeux ou en solution, à température ambiante ou élevée, après dégazage (désoxygénation) des solutions ou non, la coupure homolytique peut conduire selon le cas à des résultats très différents tels que perte de CO, rupture de cycle, formation de radicaux acyles, de composés aromatiques, cétènes, carbènes, etc...

Dans le domaine des cycloadditions, il faut noter que les résultats antérieurs à 1965, quoique nombreux, ne permettent qu'une délimitation des possibilités, et non une vue profonde. En particulier, avant cette date les aspects stéréochimiques et la formation d'oxéthanes avaient été négligés. Les nombreux résultats acquis depuis cette date ont permis de redresser la situation. La capture d'hydrogène du solvant par les α -diones est liée à la nature du solvant. Relativement aisée à partir de carbones liés à un hétéroatome, elle est plus difficile pour les carbures. Le radical formé peut évoluer vers une dimérisation (réaction photopinacolique), une dismutation ou une réduction et enfin un couplage avec un radical alkyle. L'auteur s'applique particulièrement à l'étude du mécanisme de ces captures d'hydrogène et de la transformation des radicaux ainsi créés.

L'article de Rubin fait le point d'une situation qui paraissait peu claire il y a naguère. Il est écrit et illustré de façon claire, les références sont nombreuses (184 citations).

Réactions photochimiques des cycloheptatriènes et substances voisines,

par L. B. Jones et V. K. Jones (en anglais).

Si le système troponoïde a été l'un des premiers à être utilisé pour des réactions photochimiques, la mise au point de Jones & Jones concerne un domaine plus vaste, celui des triènes cycliques conjugués. Bon nombre des transformations examinées sont gouvernées par le facteur de symétrie orbitale (transformations électrocycliques ou sigmatropiques); mais d'autres facteurs et en particulier l'effet stérique peuvent se faire sentir.

Cette étude est complétée par l'examen des électrocyclisations des benzènes substitués, et la photolyse de triènes conjugués acycliques (74 références).

Radiolyse et photolyse U.V. des alcools,

par C. von Sonntag (en allemand).

L'auteur examine tout d'abord la radiolyse sous les aspects suivants : *processus primaires* (ionisation, excitation des électrons, réactions ions-molécules),

l'électron solvaté, mécanisme de la formation d'hydrogène, étude de pièges à radicaux, transferts d'hydrogène, rupture homolytique de liaisons C — C, radiolyses diverses (phases gazeuse et solide).

La seconde partie de cette monographie est réservée à la photolyse U.V. d'alcools en phase liquide et en phase gazeuse (en particulier à 254 nm dans ce dernier cas) (160 références).

Photochimie des métaux carbonylés, des métallocènes et des complexes oléfiniques,

par E. Koerner, V. Gustorf et F. W. Grewels (en anglais). Dans le domaine des composés organométalliques et de coordination qui recouvre l'ensemble des subdivisions classiques de la chimie, la photochimie fournit de nombreux exemples de l'interpénétration de trois domaines (chimie physique, minérale et organique) et du développement quasi-« explosif » de la chimie minérale moléculaire. Les auteurs examinent d'abord quelques aspects techniques, puis étudient la photochimie des métaux carbonylés (processus primaires, réactions de $M(CO)_{n-1}$, substitutions, isomérisations, additions et éliminations, photopolymérisation, synthèse, le ferrocène, etc...). Une autre partie de l'article est consacrée aux cycloadditions photochimiques des alcènes et des alcynes. Cet article est particulièrement bien documenté par de nombreux tableaux dans le texte, des schémas très clairs et 581 références bibliographiques.
R. Luft.

Fortschritte der Chemischen Forschung. Topics in current chemistry. Vol. 13, fascicule 3/4: Angewandte physikalische chemie,
publié par Springer-Verlag, Berlin, 1970; 249 p.; D.M. 68.

Diffusion et réaction au contact de matières poreuses,
par G. Emig (107 pages, 169 références).

L'auteur étudie un certain nombre d'aspects « génie chimique » inhérents à la catalyse hétérogène. Il s'agit en particulier des phénomènes de transport de masse ou d'énergie à l'intérieur des corps poreux et des bilans correspondants. Les équations de transport sont analysées dans le cas de l'état stationnaire (réactions d'ordre n avec ou sans variation du nombre de molécules au cours de la réaction) et dans le cas contraire. Les expressions mathématiques qui traduisent ces échanges sont difficiles à manipuler. S'il est possible, dans le cas d'échanges non isothermes, de trouver des solutions grâce aux techniques du calcul numérique seulement, les échanges isothermes dans l'état stationnaire sont par contre gouvernés par des lois mathématiques dont la solution peut être obtenue par méthode analytique.

Équilibres entre gaz,

par G. M. Schneider (41 pages, 130 références). Cette étude porte sur les mélanges de fluides sous pressions élevées. L'auteur cherche surtout à étudier les problèmes de phases de systèmes binaires à des pressions supérieures à 300 atm. Après avoir passé rapidement en revue les cas de mélanges liquide-liquide et liquide-gaz, l'auteur consacre la majeure partie de l'article aux mélanges binaires de gaz. Il traite en particulier de l'interprétation des équilibres gaz-gaz dans le cadre de la théorie des phases, puis des aspects thermodynamiques.

Déroulement de réactions dans des conditions non isothermes,

par H. Jüntgen et K. H. Heek (96 pages, 195 références). Après une brève délimitation du sujet, les auteurs relèvent les avantages et les inconvénients des méthodes

cinétiques non isothermes, avant d'étudier les techniques expérimentales, les modèles mathématiques des cinétiques examinées et les méthodes d'exploitation des données cinétiques, ainsi que des problèmes particuliers. Parmi les réactions envisagées, il faut citer celles aboutissant à des mélanges entre gaz et liquides, ainsi que des transformations en phase liquide.
R. Luft.

New developments in gas chromatography,
par Howard Purnell,
publié par John Wiley, New York, 1973; 408 p.; 10,00.

Cet ouvrage appartient à la collection *Advances in analytical chemistry and instrumentation* dont il est le volume 11. Un précédent ouvrage de la même collection avait été publié en 1968 et avait eu beaucoup de succès parmi les chimistes qui s'intéressent aux techniques chromatographiques.

Les différents articles sont partagés entre des mises au point sur des sujets bien étudiés et des études plus ou moins prospectives sur des sujets de recherches.

L'« éditeur », le Professeur Howard Purnell, fait remarquer que le fait saillant dans les travaux de chromatographie gaz-liquide est actuellement l'étude d'applications non analytiques, tournées vers la chimie-physique.

La première revue concerne les applications de la chromatographie gazeuse à la détermination qualitative et quantitative de divers produits dont certains sont toxiques : monoxyde de carbone, solvants, éthanol, produits pharmaceutiques, etc... Les analystes trouveront une abondante bibliographie et une étude critique des différentes techniques opératoires.

Le second article est relatif aux applications des calculateurs digitaux en C.P.G. Article très complet et d'un haut niveau, il a cependant le mérite d'expliquer le vocabulaire particulier de l'informatique. Des détails précis sont donnés sur les différentes opérations du couplage, entre un appareil de chromatographie et un ordinateur. Une très abondante bibliographie — plus de deux cents articles — termine ce sujet.

On trouve ensuite une étude des changements de phases que peuvent subir les phases stationnaires en chromatographie gazeuse et des applications analytiques de ces phénomènes étudiés depuis quelques années notamment en France. On note d'ailleurs que les publications françaises sont fidèlement reportées. Le phénomène est placé dans son cadre général, il est clairement expliqué, de nombreux exemples sont donnés. Utilisant les phénomènes d'adsorption par la surface et de dissolution sélective, ces travaux permettent d'atteindre les phénomènes de surface et accessoirement des déterminations de solutés.

La chromatographie à l'échelle de la production est une extension de la chromatographie préparative. L'article contient une étude théorique poussée et la description des équipements dont le coût n'est évidemment à la portée que d'organismes importants, ce qui ne diminue pas l'intérêt de la question.

Nous trouvons ensuite une étude de la structure des polymères par la chromatographie inverse. Les nombreuses études de polymères par chromatographie gazeuse conventionnelle supposent une pyrolyse préalable. Bien que les résultats soient très intéressants, on peut regretter la destruction du polymère lui-même. Alors qu'en chromatographie habituelle, les propriétés d'un échantillon inconnu ressortent de l'interaction de celui-ci avec une phase « connue », en chromatographie inverse les propriétés d'une phase stationnaire « inconnue » sont déterminées à partir d'un soluté connu. La théorie de la chromatographie inverse l'étude thermodynamique de celle-ci et les

applications à l'étude des solubilités, des transformations des polymères, de la détermination de la cristallinité de ceux-ci sont exposées et discutées.

L'étude de la formation des complexes peut également se faire par C.P.G. Il y a plus de vingt ans que l'on utilise les propriétés complexantes des oléfines au regard de l'ion Ag^+ pour analyser ces dernières. D'assez nombreuses études ont été faites dans lesquelles l'un des constituants du complexe est la phase stationnaire elle-même ou bien un corps dissous dans la phase stationnaire. De nombreux tableaux de constantes de formation suivent l'étude théorique et expérimentale. L'emploi d'une colonne chromatographique comme réacteur et comme appareil de séparation est assez ancien mais de nombreux travaux sont intervenus récemment. Les auteurs ne considèrent pas le cas où le réacteur est extérieur à la colonne. Par conséquent, les pyrolyses et les traitements physiques ou chimiques intervenant avant ou après la colonne ne sont pas traités. Des réactions du premier ordre sont examinées ainsi que quelques réactions complexes.

Cet ouvrage d'un niveau élevé est utile à tous les chimistes qui se servent beaucoup de la chromatographie.
M. Durand.

Chemie der Pflanzenschutz, und Schädlings, bekämpfungsmittel, Vol. 2,
par R. Wegler,
publié par Springer Verlag, Berlin, 1970; 550 p.;
D.M. 148.

Si le premier volume de cette *Chimie de la phytoprotection et des pesticides* traite plus particulièrement de la mise au point de substances de protection des plantes, des insecticides, des stérilisants chimiques, des repellants, des phénomènes, etc..., ce second volume est consacré aux fongicides, aux herbicides, aux facteurs de phytocroissance et aux résidus de ces substances dans les aliments et l'environnement.

L'ouvrage est rédigé pour sa plus grande partie par des spécialistes des Usines Farbenfabriken Bayer AG. Il comporte, en dehors des renseignements pratiques, des indications sur les dispositions légales d'emploi d'un certain nombre de substances, leur toxicologie et leur destruction ou dégradation dans le sol.

L'ouvrage de Wegler veut être une « somme » et il a atteint ce but; aucun aspect intéressant les fongicides, herbicides, hormones de croissance, etc... n'a été négligé. On trouve ainsi des renseignements détaillés sur : leur classification selon le mode d'action, le mode et le lieu d'application, les méthodes de contrôle de leur activité, des notions sur les maladies des végétaux provoquées par des champignons parasitaires; tous ces renseignements de caractère général sont regroupés en tête de l'ouvrage. La plus grande partie du livre (environ 500 pages) est réservée à l'étude détaillée de la chimie de ces facteurs phytochimiques. On trouve successivement *les fongicides minéraux et organiques* (224 références d'articles et 173 brevets) par H. Schlör; *les herbicides*, qui constituent la part principale de l'ouvrage (environ 250 pages avec 95 références) par R. Wegler et L. Eue; *les phytohormones naturelles : giberellines, cytokinines et acide abscissique* (280 références) par W. Draber et R. Wegler. La dernière partie de l'ouvrage est réservée à l'étude du problème des résidus des substances phytoprotectrices dans les aliments et leur contribution à la pollution. Cette question est traitée sous l'angle analytique, toxicologique et des dispositions légales (390 références). Un index général des auteurs et des matières de 25 pages complète le tout.

A l'heure où les problèmes de pollution placent l'humanité devant des choix urgents à opérer, le livre de

R. Wegler doit trouver sa place dans tous les laboratoires d'analyse, il y rendra d'éminents services. Mais les renseignements qu'il contient dépassent largement le domaine utilitaire et chimistes de synthèse ou physiologistes le liront aussi avec fruit.

R. Luft.

Lehrbrech der analytischen und präparativen anorganischen Chemie,
par G. Jander et E. Blasius,
publié par S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1970; 497 p.;
D.M. 28.

A première vue un ouvrage classique (9^e édition) d'une chimie minérale et analytique classiques. Un examen approfondi montre le souci que les auteurs ont eu, d'intégrer au mieux les aspects théoriques de la chimie des ions avec la pratique de l'analyse. Si les aspects électrochimiques sont présentés d'excellente façon, bien documentés et traités de façon très approfondie, les problèmes de la chimie des complexes ne sont pas négligés pour autant. Le lecteur trouve de même dès la page 1 toutes les indications nécessaires pour les premiers soins lors d'accidents. De même, la partie analytique proprement dite est précédée d'un chapitre résumant les principales techniques de travail et de protection du chimiste. La partie monographique est traitée très en détail et est utile à tous les chimistes analystes. Elle est complétée par une étude des méthodes de mise en solution, un résumé des techniques semi-micro, des indications relatives aux réactifs organiques et aux séparations chromatographiques et enfin par l'exposé de méthodes préparatives.

Les tables des substances et des formules comportent 30 pages. La présentation est claire et les formules sont nombreuses. Cette réédition est pleinement justifiée et l'ouvrage de Jander-Blasius mérite de se trouver dans tous les laboratoires d'analyse. Son prix le rend abordable à la masse des étudiants qui en tireront le plus grand profit.

R. Luft.

Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum,
par G. Jander et E. Blasius,
publié par S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1971; 483 p.;
D.M. 24.

Cette 9^e édition reprend la partie « méthodes de travail » et « premiers soins en cas d'accident » de l'ouvrage de base sur la chimie analytique et minérale préparative des mêmes auteurs. Les principes physico-chimiques et chimiques de l'analyse sont rappelés en début de chaque paragraphe ou dans des paragraphes distincts.

L'ouvrage comporte deux parties principales traitant l'une d'analyse qualitative, l'autre des aspects quantitatifs. Les méthodes classiques de l'analyse minérale (Fresenius, Treadwell) sont complétées par des méthodes électroanalytiques, optiques, et d'analyse des gaz. La table des matières (20 pages) est très détaillée. Comme l'ouvrage de base, ce second volume de chimie minérale analytique est republié à son heure et devrait retenir l'attention de tous les chimistes de laboratoire, car dans son genre il est à cataloguer parmi les meilleurs.

R. Luft.

Gas purification processes for air pollution control, second edition,
par G. Nonhebel,
publié par Butterworth, Londres, 1972; 697 p.;
£ 12,50.

Cet ouvrage fait une mise à jour des différents systèmes de purification des gaz et leurs opérations

unitaires. Il contient 19 exposés, écrits par 30 spécialistes, et le nombre de références citées s'élève à 700.

Les études consacrées à des détails de processus de traitement abordent :
le dépoussiérage,
l'épuration des polluants gazeux : absorption (tours à plateaux ou à garnissage, centrifugation, processus de régénération), adsorption, destruction et conversion des impuretés.

Pour chaque opération, ces exposés présentent :
une description qualitative des équipements,
des équations utilisées pour le calcul des appareils,
des critères permettant de choisir entre différents processus,
des exemples d'unités complètes.

Les méthodes actuellement employées pour la purification de gaz cryogènes, de l'air et de différents effluents dans des industries chimiques font l'objet de plusieurs contributions. On trouve également des études concernant :
le calcul de la hauteur des cheminées,
l'influence des facteurs météorologiques sur la dispersion des rejets,
les méthodes de prélèvement et de mesure pour tester les performances d'un système de purification,
les dispositions législatives contre la pollution.

Fruit de la collaboration d'un grand nombre de spécialistes, cet ouvrage constitue une référence de valeur fournissant une grande somme d'informations. Les ingénieurs des bureaux de conception et d'études ainsi que les étudiants du Génie chimique le trouveront très utile pour leurs problèmes de " dimensionnement ".
A. Omar.

Quantitative thin layer chromatography,
par Joseph C. Touchstone,
publié par John Wiley, Chichester, 1973; 330 p.;
£ 7,50.

La technique de la chromatographie en couche mince (*Thin layer chromatography on T.L.C.*) s'est beaucoup développée depuis environ dix ans à cause de ses nombreux avantages : relativement rapide, peu coûteuse, permettant d'utiliser des quantités infinies de substances fragiles à grandes masses moléculaires, très souple, etc... Les utilisateurs, surtout biochimistes, ont été tentés de lui donner un aspect quantitatif ce qui est possible, mais ne va pas sans difficultés. Des réunions ont lieu à ce sujet aux États-Unis en 1970 et 1971. Les travaux présentés ont été à l'origine de ce livre. Le Professeur J. C. Touchstone — de l'École de Médecine de l'Université de Pennsylvanie — spécialiste de cette technique, a rassemblé les articles et en a écrit plusieurs.

Les dosages en T.L.C. utilisent la Spectrodensimétrie, soit en absorption, soit en réflexion, pratiquée avec la substance pure ou avec un dérivé convenable de celle-ci. Les différents aspects de la technique sont minutieusement décrits et discutés. Les difficultés sont mises en évidence ; les « tours de main » pour y remédier sont donnés.

Puis dans une quinzaine de chapitres, les auteurs spécialisés décrivent les applications à de nombreuses familles chimiques et biochimiques : détermination de la distribution molaire de polymères, lipides, oses, mycotoxines, aminoacides, stéroïdes, produits pharmaceutiques, pesticides, etc...

Cet ouvrage très spécialisé se tient rigoureusement à son sujet et ne contient rien sur la pratique courante, ni sur la théorie de la T.L.C. Par contre, c'est un document très complet et moderne, sur l'aspect quantitatif de celle-ci. Il rendra donc les plus grands services à tous ceux, chimistes, biochimistes, pharmaciens, médecins, etc... qui pratiquent couramment la T.L.C. et veulent utiliser l'aspect quantitatif de celle-ci.

M. Durand.

The chemistry of organophosphorus pesticides,
par C. Fest et K. J. Schmidt,
publié par Springer Verlag, Berlin, 1973; 339 p.;
U.S. \$ 32,60.

Ce livre qui traite de la chimie et du mode d'action des pesticides organophosphorés porte une attention particulière aux relations structure-activité.

Les trois thèmes principaux qu'il aborde sont :
les voies d'accès aux principaux types de pesticides ;
les méthodes actuelles de synthèse de ces composés, leur structure chimique et leurs applications ;
leur mode d'action.

Après une présentation historique du sujet, le premier chapitre expose les structures électroniques et les différentes classes de composés ainsi que les propriétés des liaisons mises en jeu et leur réactivité. On y trouvera également une présentation critique des nomenclatures utilisées. Le chapitre suivant est consacré aux synthèses : principaux types de réactions, synthèse des insecticides et autres composés (fongicides, herbicides et stérilisants chimiques). Puis les auteurs abordent la biochimie des composés organophosphorés : mécanismes d'action, relation structure-activité, synergisme-antagonisme, résistance, métabolisme et toxicité. Enfin une bibliographie classée par sujets ainsi qu'une liste de noms commerciaux et noms communs, avec renvoi aux pages correspondantes, complètent l'ouvrage. La bibliographie couvre les travaux parus jusqu'en 1968 avec quelques références en 1968 et 1970. En appendice figurent la liste des auteurs et la liste des sujets traités. Les auteurs, C. Fest et K. J. Schmidt, sont tous deux élèves du Dr. G. Schrader, l'un des pionniers des insecticides organophosphorés. Dans ce livre, qu'ils lui ont dédié, le lecteur, qu'il soit spécialisé dans la chimie ou dans la biochimie des pesticides organophosphorés trouvera un travail de synthèse remarquable. De plus, cet ouvrage conçu initialement à l'intention des étudiants constitue une introduction très complète dans un domaine passionnant de la chimie appliquée.

P. Fougeroux.

Indicators,
par E. Bishop,
publié par Pergamon, Oxford, 1972; 746 p.;
£ 12,00.

Les *International Series of Monographs in Analytical Chemistry* consacrent leur 51^e volume aux indicateurs. Cet ouvrage important est composé de dix monographies traitant de la théorie et des diverses utilisations des indicateurs colorés dans les dosages titrimétriques.

Un bref historique de l'emploi des indicateurs met en évidence leur influence sur le développement de la chimie, en particulier au cours des 18^e et 19^e siècles. La théorie des indicateurs visuels présentée dans le deuxième chapitre en permet un choix adapté au problème

à traiter et précise l'erreur de titrage. Le troisième chapitre traite des indicateurs acido-basiques, leurs caractéristiques physicochimiques et leurs utilisations. Il est suivi par deux chapitres assez courts, l'un consacré aux indicateurs utilisables dans le titrage acide-base en milieu non aqueux, l'autre à la mercurimétrie et au titrage cyanométrique. Le sixième chapitre traite en détail des indicateurs métallochromiques. Il comporte des tables remarquables où le lecteur trouvera les caractéristiques physicochimiques importantes de ces composés (constantes de dissociation, constantes de complexation avec certains éléments, applications). Le chapitre suivant est consacré aux indicateurs d'adsorption (théorie et applications). Les indicateurs d'oxydoréduction sont enfin présentés d'une manière très complète. L'ouvrage s'achève sur deux chapitres consacrés aux indicateurs fluorescents et chemiluminescents.

Si aujourd'hui l'emploi des indicateurs est souvent concurrencé par celui de matériel « sophistiqué » et onéreux, ils restent un des outils de base de la chimie analytique. Cet ouvrage sera donc bien accueilli par les chimistes analystes, universitaires ou industriels, qui y trouveront de nombreux renseignements. La consultation d'un tel livre sera également bénéfique aux étudiants de maîtrise de chimie, pour qui la bonne utilisation des indicateurs colorés est encore pleine de mystère.

R. Bonnaire.

Tables of molecular vibrational frequencies. Consolidated Vol. 1,
par T. Shimanouchi,
publié par U.S. Department of commerce, Washington, 1972; 160 p.; \$ 3.

Ces tables, fort claires, regroupent les fréquences de vibration de 223 molécules fondamentales de la chimie organique et de la chimie inorganique. Une évaluation critique, présentée sous forme de « note » attribuée par l'auteur, rend compte de la précision de la détermination de chaque fréquence.

Un tel ouvrage de référence recevra un accueil très favorable de la part des physicochimistes et chimistes pour lesquels il sera un précieux outil de travail.

R. Bonnaire.

Organic Photochemistry, Vol. 2,
par O. L. Chapman,
publié par Marcel Dekker, New York, 1969; 230 p.; \$ 13,75.

Cet ouvrage fait partie d'une série dont l'objectif est d'offrir aux chimistes, intéressés par la photochimie organique mais quelque peu déroutés par sa rapide prolifération, des mises au point critiques dans divers domaines, rassemblant des observations isolées et résumant les progrès accomplis en vue de clarifier les problèmes. Le volume 1 avait été publié en 1967.

Les sujets traités dans le volume 2 sont les suivants :

Photosensibilisation par transfert d'énergie, par N. J. Turro, J. C. Dalton et D. S. Weiss (Columbia University, New York) (63 p.), qui expose les principaux mécanismes de transfert, fournit les données nécessaires au choix rationnel d'un sensibilisateur et énumère brièvement, par classes de composés, les principales photo-réactions sensibilisées qu'ils peuvent subir en les comparant aux réactions photochimiques directes.

Photo-dimérisation, par D. J. Trecker (Union Carbide Corporation South Charleston) (54 p.), qui présente, sur

ces cyclo-additions entre molécules identiques, une vaste revue de la littérature par types de substrats : diènes, mono-oléfines, énones, dérivés aromatiques, etc..., et discute ensuite des facteurs qui influent sur ces réactions, en particulier sur la nature des dimères formés. Sont ainsi envisagés successivement sur des exemples : l'effet du niveau triplet du sensibilisateur, ceux de la concentration et de la structure du monomère, l'influence de la phase utilisée et, à l'état solide, celle de la structure cristalline, les effets encore mal connus des solvants, spécialement de leur polarité.

La photochimie des composés azotés hétéro-aromatiques, par P. Beak et W. R. Messer (University of Illinois, Urbana) (51 p.), qui se propose comme objectif immédiat, en vue de stimuler de futures études mécanistiques, de rassembler d'après leurs analogies formelles les nombreuses photo-réactions de ces composés, dont les diverses étapes restent souvent hypothétiques. Les auteurs distinguent ainsi :

Les photo-réactions impliquant l'atome d'azote du cycle, qui comprennent, d'une part, les formations de liaisons du type N—Y, photo-réductions ou photo-additions de solvants, le plus utilement rationalisées pour l'instant par l'évolution de radicaux intermédiaires résultant d'une abstraction d'hydrogène par un état excité $n \rightarrow \pi^*$, et d'autre part, les coupures de liaisons N—Y, qui peuvent se traduire, soit par l'élimination d'une petite molécule stable telle que N₂, CO₂ ou SO₂ et la formation de produits de réarrangements d'espèces transitoires (diradicaux, carbènes, etc...), soit par une isomérisation en intermédiaires cycliques instables, susceptibles d'évoluer thermiquement ou photochimiquement vers de nouveaux hétérocycles. L'un des problèmes les plus intéressants, soulevés par ces réactions, est celui des intermédiaires qui sont parfois isolés, comme les azirines dans la conversion isoxazoles \rightarrow oxazoles ou plus fréquemment supposés, comme les oxaziridines, dans les isomérisations des oxydes d'amines hétérocycliques, et *les photo-réactions impliquant les carbones du cycle*, qu'on peut envisager *a priori* comme procédant d'états excités $\pi \rightarrow \pi^*$, du fait des analogies qu'elles présentent avec celles des cycles aromatiques purement carbonés, pour lesquels seul ce type d'excitation est possible. Ces réactions comprennent des photo-substitutions, des isomérisations telles que celle des pyrazines en pyrimidines, des éliminations et des cyclo-additions, le plus souvent photo-dimérisations des types 2 + 2 ou 4 + 4.

Une brève mention est faite pour terminer des photo-cyclisations et de la photo-oxydation.

Additions photochimiques aux liaisons multiples, par Dov. Elad (Weizmann Institute, Rehovoth) (45 p.), qui fait successivement, et de manière très documentée, le point sur les additions que peuvent subir sous irradiation les composés éthyléniques, linéaires ou cycliques, et éventuellement les acétyléniques, avec diverses molécules simples : halogènes, hydracides, dérivés polyhalogénés, dérivés phosphorés, silanes, ou avec les composés monofonctionnels : alcools, thiols, éthers, amines, dérivés carbonylés ou carboxylés. Ces très nombreuses réactions sont unifiées par leur mécanisme, qui est celui des additions radicalaires en chaînes, déclenché ici par la dissolution du réactif dans le cas de l'irradiation directe, ou par l'abstraction d'un atome d'hydrogène dans le cas fréquent de photosensibilisation par un dérivé carbonylé. Leur stéréospécificité, parfois élevée, est discutée sur plusieurs exemples. Les données, rassemblées en tableaux, montrent l'intérêt synthétique certain de beaucoup d'entre elles et les possibilités qu'elles offrent de valoriser les oléfines. L'intérêt des divers chapitres de ce volume, rédigés par

des spécialistes réputés, est de dépasser la simple compilation de faits nouveaux pour tenter de dégager des idées générales dans un domaine dont les retombées synthétiques et théoriques sont importantes. Ils doivent par suite intéresser les chimistes organiciens dans leur ensemble au moins autant que les spécialistes de la photochimie.

J. Rigaudy

Photochromism : Techniques of Chemistry, Vol. III, publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1971 ; 853 p. ; £ 22,25.

De même que la photochimie dans son ensemble, le phénomène de la photochromie a suscité au cours de la dernière décennie de nombreux travaux, mais en raison de son intérêt commercial, une bonne part de la recherche fondamentale a été effectuée dans les laboratoires industriels et les résultats en sont consignés dans des rapports techniques confidentiels (shadow literature) au moins autant que dans la littérature scientifique classique. En s'assurant la collaboration de treize spécialistes ayant accès à cette information, l'éditeur, le Professeur Gleen H. Brown, Directeur du « Liquid Crystal Institute » (Kent State University, Ohio) a voulu faire une somme des connaissances actuelles sur les divers aspects de la photochromie. L'ouvrage a par suite le double objectif d'exposer les principes des phénomènes mis en jeu et de constituer une source de références utilisable pour clarifier un point donné ou pour retrouver les détails d'une expérience importante.

On trouve d'abord deux chapitres préliminaires :

I. *Introduction*, par Gleen H. Brown, qui définit le phénomène comme « la transformation réversible d'une espèce chimique entre deux états possédant des spectres d'absorption différents, transformation induite dans l'une des directions, au moins, par l'action d'une radiation électromagnétique ».

II. *Behavior of photochromic systems*, par R. Livingston (San Diego State College) qui expose les principes fondamentaux des processus photophysiques et photochimiques primaires que subissent les atomes et les molécules polyatomiques ainsi que l'évaluation et l'analyse des données quantitatives liées aux transformations photochimiques.

Les chapitres suivants sont consacrés à la description des systèmes photochromes organiques regroupés sur la base de leurs mécanismes.

III. *Photochromic processes involving heterolytic cleavage*, par R. C. Bertelson (Natural Cash Register Company, Dayton), le plus développé (382 p.) car il traite en détail des systèmes dont l'intérêt pratique est le plus grand : spiropyranes, colorants triarylméthyliques et cations polyméthiniques, oxydes d'indénones et nitrones. Pour chacune de ces classes, on fournit une liste des composés étudiés, discute de la nature et des spectres des formes colorées et incolores, des paramètres cinétiques et thermodynamiques des systèmes, des rendements quantiques, des mécanismes photochimiques, des phénomènes de fatigue et de désensibilisation.

IV. *Photochromic processes by homolytic cleavage*, par G. Eigenmann (Ciba Ltd., Dyes Division, Basel) qui décrit beaucoup plus brièvement le comportement des diverses classes de composés qui peuvent subir par irradiation la scission homolytique réversible d'une liaison σ : C — C (bis-imidazoles, « hexa-aryléthanes », etc...), C — N (amines triarylméthyliques), C — Cl (polychloro-naphtalénones), N — N (hydrazines, nitroso-dimères), S — S (disulfures d'aryles) et le cas particulier des sydnones.

V. *Photochromism by cis-trans isomerization*, par D. L. Ross et J. Blanc (R. C. A. Laboratories, Princeton) qui est consacré aux composés éthyléniques (stilbènes, indigoïdes) et azoïques, et fait état de leurs dégradations photochimiques (fatigue).

VI. *Photochromic processes by tautomerism*, par J. D. Margerum et L. J. Miller (Hughes Research Laboratories, Malibu) qui traite des processus impliquant un transfert d'hydrogène (photo-tautomérie céto-énolique, nitro-nitrolique, dithizonates métalliques) ou une isomérisation de valence (triènes, stilbènes, bianthrènes, etc...).

VII. *Photochromism in inorganic systems*, par S. K. Deb et L. J. Forrestal (American Cyanamid Company, Stanford) qui expose la théorie de la photochromie des composés inorganiques à l'état solide et les méthodes d'étude, puis décrit les principaux systèmes (halogénures et azotures alcalins ou alcalino-terreux) et les applications particulières dues à leur stabilité à l'U.V.

Les chapitres suivants concernent essentiellement les applications de la photochromie :

VIII. *Photochromic glasses*, par R. J. Araujo (Corning Glass Works, Corning) décrit les divers types de verres susceptibles de noircir réversiblement sous irradiation U.V. et qui constituent des matériaux techniquement importants (lunetterie, architecture, etc...).

IX. *Photochromism in living systems*, par Leo P. Vernon et Bacon Ke (Charles F. Kettering Research Lab., Yellow Springs) traite successivement de la photosynthèse, du mécanisme de la vision et du photopériodisme chez les végétaux supérieurs lequel paraît contrôlé par un pigment photochrome : le phytochrome.

X. *Applications of photochromism*, par R. C. Bertelson, classe ces applications d'après la propriété recherchée : sensibilité aux radiations (photographie, actinométrie, etc...), réversibilité (enregistrement et stockage d'informations), changement de coloration (camouflage, décoration), etc... et précise les qualités recherchées dans les futurs matériaux.

Cet ouvrage, qui présente un inventaire détaillé et critique du phénomène de photochromie, ne manquera pas d'être considéré comme un traité de base par les spécialistes industriels ou universitaires de ce domaine, mais le regroupement didactique des photo-réactions qu'il offre et la richesse des références bibliographiques qui le caractérise doivent le faire apprécier également des photochimistes en général.

J. Rigaudy.

Ces livres viennent de paraître
(Rubrique trimestrielle)

Academic Press

24-28 Oval Road, London NW 1

Chemical analysis of organometallic compounds. Vol. 1

(The analysis of organic materials; vol. 4)

par T. R. Crompton
(Sale, Cheshire, England)

258 p.; £ 5,80

(Ref. 012 197301 8)

The determination of nitro and related functions

(The analysis of organic materials; vol. 5)

par Y. A. Gawargious
(National Research Center, Dokki-Cairo, Egypt)

154 p.; \$ 9,75

(Ref. 012 277950 9)

The ionisation of carbon acids

par J. R. Jones
(University of Surrey, Guildford)

236 p.; £ 4,80

(Ref. 012 389750 5)

Essays in chemistry. Vol. 5

par J. N. Bradley
(University of Essex, Colchester, England)

R. D. Gillard et R. F. Hudson
(University of Kent at Canterbury, England)

150 p.; £ 2,50

(Ref. 012 124105 X)

The chemistry of electrode processes

par I. Fried
(The Hebrew University of Jerusalem, Israel)

226 p.; £ 4,90

(I.S.B.N. 012 267650 5)

Photographic sensitivity

par R. J. Cox
(Royal Photographic Society, London)

410 p.; £ 8,20

(Ref. 012 194465 4)

Annual reports on N.M.R. spectroscopy. Vol. 5 B

par E. F. Mooney
(Anacon, Bourne End, Buckinghamshire, England)

440 p.; £ 11,20

The nitrogen industry

par Gy. Honti

1 360 p.; £ 22,80

American Chemical Society

1155 Sixteenth Street N.W.
Washington, D.C. 20036

Carbohydrates in solution

(A symposium sponsored by the Division of carbohydrate chemistry)

412 p.; \$ 18,75

Dunod-Gauthier-Villars

24, bd de l'Hôpital, 75005 Paris

Introduction à la chimie analytique

par M. Billy
(Université de Limoges)

200 p.; 22 F

(I.S.B.N. 2 04 000347 9)

Chromatographie en phase liquide

par J. J. Kirkland

414 p.; 160 F

(I.S.B.N. 2 04 008107 0)

Métallurgie. Tome I. Alliages métalliques

par C. Chaussin et G. Hilly
(E.N.S.A.M.)

400 p.; 38 F

(I.S.B.N. 2 04 007174 1)

Théorie des transformations à l'état solide des métaux

par L. Guillet et P. Poupeau
(École Centrale des Arts et Manufactures)

180 p.; 52 F

(I.S.B.N. 2 04 001476 4)

Georg Thieme Verlag

7 Stuttgart 1, Postfach 732

Methoden der organischen Chemie (4. Auflage)

Band XIII. 2a : Beryllium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Barium-, Zink- und Cadmium-organische Verbindungen

Collection dirigée par E. Müller
(Tubingen)

1 042 p.; D.M. 490

(I.S.B.N. 3 13 213204 7)

Hermann

293, rue Lecourbe, 75015 Paris

Biosynthèse des protéines (Traduction génétique)

par F. Chapeville
(Université de Paris VII)

et A. L. Haenni

(C.N.R.S.)

336 p.; 56 F

(I.S.B.N. 2 7056 5741 X)

Biochimie (Enseignement des sciences 17)

par F. Chapeville et H. Clauser
(Universités de Paris VII et XI)

844 p.; 178 F

(I.S.B.N. 2 7056 5655 3)

John Wiley and Sons

Baffins Lane, Chichester, Sussex,
P.O. 19 1UD, England

Pyridine supplement in four parts. Part 3

par R. A. Abramovitch
(University of Alabama)

1 152 p.; £ 37,50

(Ref. 0471 37915 8)

U.S.-Japan seminar on polymer processing and rheology (23-26/8/1972)

par D. C. Bogue, J. L. White
(University of Tennessee)

et M. Yamamoto
(Tokyo Metropolitan University)

384 p.; £ 5,50

(Ref. 0471 08621 5)

Organic syntheses. Vol. 53

par A. Brossi
(Hoffman-La Roche)

128 p.; £ 6,50

(Ref. 0471 10615 1)

The structures of the elements

par J. Donohue
(University of Pennsylvania)

528 p.; £ 12,0

(Ref. 0471 21788 3)

Symmetry in chemical theory

(The applications of group theoretical techniques to the solution of chemical problems)

par J. P. Fackler Jr
(Case Western Reserve University)

£ 10,0

(Ref. 0471 25025 2)

Particle size analysis

par Z. K. Jelinek
(Institute of Organic Synthesis Research, Pardubice, Czechoslovakia)

180 p.; £ 5,50

(Ref. 08531 2002 1)

Nylon plastics

par M. I. Kohan
(E. I. du Pont de Nemours)

704 p.; £ 12,0

(Ref. 0471 49780 0)

Transport phenomena through polymer films

par C. A. Kumins

Akadémiai Kiado Budapest
Kultura H-1389 P.O.B. 149

Absorption spectra in the ultraviolet and visible region. Vol. 18

par L. Lâng

400 p.; £ 10,60

Absorption spectra in the infrared region

par L. Lâng

160 p.

(Tremco Manufacturing Company)
200 p.; £ 5,0
(Ref. 0471 51070 6)

Internal rotation in molecules
par W. J. Orville-Thomas
(University of Salford)
608 p.; £ 13,50
(Ref. 0471 65707 7)

Chemistry of the carbon-halogen bond
par S. Patai
(The Hebrew University, Jerusalem)
1 240 p.; £ 22,0
(Ref. 0471 66943 1)

Macromolecular reviews. Vol. 7
par A. Peterlin
(Camille Dreyfus Laboratory,
North Carolina)
300 p.; £ 6,0
(Ref. 0471 68251 9)

High temperature and flame resistant fibers
par J. Preston
(Chemstrand Research Center)
et J. Economy
(Carborundum Company)
240 p.; £ 7,50
(Ref. 0471.69699 4)

Chemistry of water supply, treatment and distribution
par A. J. Rubin
(Water Resources Center, The Ohio State University)
450 p.; £ 11,25
(Ref. 0250 40036 7)

Diffusional mass transfer
par A. H. P. Skelland
(University of Kentucky)
608 p.; £ 9,50
(Ref. 0471 79374 4)

Energy, structure and reactivity (Proceedings of the 1972 Boulder summer research conference on theoretical chemistry)
par D. W. Smith et W. B. McCrae
(University of Georgia)
422 p.; £ 7,50
(Ref. 0471 801140 2)

Understanding chemistry
par T. R. Dickson
(Cabrillo College)
384 p.; approx. £ 4,60
(Ref. 0471 21285 7)

Progress in physical organic chemistry. Vol. 11
par A. Streitwieser Jr
(University of California, Berkeley)
et R. W. Taft
(University of California, Irvine)
464 p.; approx. £ 12,50
(Ref. 0471 83357 6)

Marcel Dekker
95 Madison Avenue, New York
N.Y. 10016

**14 Cranford Rise, Maidenhead
Berkshire SL 6 7 LX England**

Chemistry and physics of carbon (A serie of advances. Vol. 11)
par P. L. Walker Jr et P. A. Thrower
(The Pennsylvania State University)
342 p.; \$ 31,50
(I.S.B.N. 0 8247 6051 4)

Ammonia. Part 1 (Fertilizer science and technology series. Vol. 2)
par A. V. Slack
(Office of Agricultural and Chemical Development, Alabama)
et G. Russel James
(James Chemical Engineering, Armonk, New York)
448 p.; \$ 43,50
(I.S.B.N. 0 8247 1630 2)

Methods in free-radical chemistry. Vol. 4
par E. S. Huyser
(The University of Kausas)
200 p.; \$ 24,75
(I.S.B.N. 0 8247 6089 1)

Reviews in macromolecular chemistry. Vol. 10
par G. B. Butler
(University of Florida)
K. F. O'Driscoll
(University of Waterloo, Canada)
et M. Shen
(University of California at Berkeley)
370 p.; \$ 25,50
(I.S.B.N. 0 8247 6174 X)

The Vinca alkaloids (Botany, chemistry, pharmacology)
par W. I. Taylor
(International Flavors, Union Beach, New Jersey)
et N. R. Farnsworth
(University of Illinois, Chicago)
400 p.; \$ 32,75
(I.S.B.N. 0 8247 6129 4)

Handbook of photochemistry
par S. L. Murov
(Sangamon State University, Springfield, Illinois)
288 p.; \$ 27,0
(I.S.B.N. 0 8247 6164 2)

A guide to molecular pharmacology-toxicology. Part II
par R. M. Featherstone
(School of Medecine, University of California, San Francisco)
392 p.; \$ 30,75
(I.S.B.N. 0 8247 6056 5)

Metal ions in biological systems. Vol. 2 (Mixed-ligand complexes)
par H. Sigel
(Institute of inorganic Chemistry, Basel)
304 p.; \$ 25,25
(I.S.B.N. 0 8247 6029 8)

Radiation chemistry of monomers, polymers and plastics
par J. E. Wilson

(Bishop College, Dallas, Texas)
648 p.; £ 25,75
(I.S.B.N. 0 8247 6095 6)

Solid state chemistry and physics. Vol. 2
par P. F. Weller
(State University College, Fredonia, New York)
454 p.; £ 13,40
(I.S.B.N. 0 8247 6026 3)

Metal ions in biological systems. Vol. 3 : High molecular complexes
par H. Sigel
(University of Basel)
304 p.; £ 11,85
(I.S.B.N. 0 8247 6030 1)

Electroanalytical chemistry. Vol. 7
par A. J. Bard
(University of Texas at Austin)
320 p.; £ 12,75
(I.S.B.N. 0 8247 6101 4)

Applied spectroscopy reviews. Vol. 7
par E. G. Brame Jr
(du Pont de Nemours, Wilmington, Delaware)
344 p.; £ 13,25
(I.S.B.N. 0 8247 6172 3)

Computer-assisted instruction in chemistry. Part A : General approach
par J. S. Mattson
(University of Miami, Florida)
H. B. Mark Jr
(University of Cincinnati, Ohio)
et H. C. Mac Donald Jr
(Koppers Co, Monroeville, Pennsylvania)
288 p.; £ 12,75
(I.S.B.N. 0 8247 6103 0)

Masson
120, boulevard Saint-Germain
75280 Paris Cédex 06

Structure et propriétés moléculaires. Fonctions trivalentes
par J. Barriol, R. Perron et J. Wiemann
312 p.; 290 F
(I.S.B.N. 2 225 38313 8)

Méthodes spectroscopiques (Adaptation française par M. Billy)
par D. R. Browning
200 p.; 64 F
(I.S.B.N. 2 225 37840 1)

L'origine des êtres vivants et des processus biologiques
par R. Buvet
144 p.; 80 F
(I.S.B.N. 2 225 38544 0)

Compléments au « Nouveau traité de chimie minérale » de Paul Pascal Vol. 1. Rhodium-Césium Francium
par J. P. Adloff
128 p.; 80 F
(I.S.B.N. 2 225 37994 7)

Vol. 2. Protactinium
par R. Muxart et R. Guillaumont
184 p.; 110 F
(I.S.B.N. 2 225 38005 8)

**Les hautes températures. Tome II :
Mesures physiques à hautes
températures**
par G. Chaudron et F. Trombe
468 p.; 180 F
(I.S.B.N. 2 225 37367 1)

**Spectroscopies infrarouge et Raman
(Sessions de perfectionnement de
l'I.N.S.A. n° 9)**
256 p.; 110 F
(I.S.B.N. 2 225 38588 2)

**L'infrarouge en chimie des solides
(Séminaires de chimie de l'état solide
1972-1973)**
Textes réunis par J. P. Suchet
136 p.; 98 F
(I.S.B.N. 2 225 38764 8)

**Technologie et chimie des parfums
naturels**
par Y. R. Naves
336 p.; 160 F
(I.S.B.N. 2 225 38874 1)

Springer-Verlag
D-1 Berlin 33, Heidelberg Platz 3

Structure and bonding. Vol. 17
par J. D. Dunitz, P. Hemmerich,
J. A. Ibers, C. K. Jørgensen,
J. B. Neilands, D. Reinen et
R. J. P. Williams
260 p.; D.M. 72
(I.S.B.N. 3 540 06458 3)

Advances in polymer science. Vol. 12
180 p.; D.M. 78
(I.S.B.N. 3 540 06431 1)

Topics in current chemistry
Vol. 44. Cosmochemistry
200 p.; D.M. 48
(I.S.B.N. 3 540 06457 5)
Vol. 45. Dynamic chemistry
250 p.; D.M. 58
(I.S.B.N. 3 540 06471 0)

**Handbuch der Spurenanalyse
(2. Auflage)**
par O. G. Koch et G. A. Koch-Dedic
1 500 p.; D.M. 498
(I.S.B.N. 3 540 05891 5)

Residue reviews
par F. A. Gunther et J. Davies Gunther
Vol. 49 : 160 p.; D.M. 32,90
(I.S.B.N. 3 540 90068 3)

**Massenspektrensammlung von
Lösungsmitteln; Verunreinigungen,
Säulenbelegmaterialien und
einfachen aliphatischen
Verbindungen**

par M. Spiteller et G. Spiteller
62 p. (170 tabl.); D.M. 58
(I.S.B.N. 3 211 81117 6)

Insect Hormones and Bioanalogues
par K. Sláma, M. Romaňuk et S. Sorm
500 p.; D.M. 119
(I.S.B.N. 3 211 81112 5)

The Butterworth Group
88 Kingsway, London WC 2 B 6 AB

**I.U.P.A.C. Carbohydrate chemistry
VI (Symposium held at Madison,
Wisconsin, 14-18/8/1972)**
par W. M. Doane
(Northern Regional Research
Laboratory, Peoria, Illinois)
82 p.; £ 2,35
(Ref. 0 408 70525 6)

**I.U.P.A.C. Medicinal chemistry
III (Milan 1972)**
par P. Pratesi
176 p.; £ 4,90
(Ref. 0 408 70538 8)

**Medicinal chemistry. Special
contributions (Milan 1972)**
par P. Pratesi
160 p.; £ 3,50
(Ref. 0 408 70542 6)

**M.T.P. International review of
science. Organic chemistry series one
Vol. 5 : Alicyclic compounds**
par W. Parker
(University of Stirling)
432 p.; £ 8,50
(Ref. 0 408 70509 3)

Vol. 6 : Amino acids
par D. H. Hey et D. I. John
(King's College, London)
300 p.; £ 10,0
(Ref. 0 408 70280 X)

**M.T.P. International review of
science. Biochemistry series one
Vol. 10 : Cellular defence and
recognition**
par R. R. Porter
(University of Oxford)
432 p.; £ 8,50
(Ref. 0 408 70504 3)

**An introduction to chemical
nomenclature (3rd Ed.)**
par R. S. Cahn
(The Chemical Society, London)
128 p.; £ 0,90
(Ref. 0 408 52451 0)

Steroid-cell interactions
par R. J. B. King et W. I. P. Mainwaring
(Imperial Cancer Research Fund.,
London)
£ 9,00
(Ref. 0 408 70539 6)

**Ab initio valence calculations in
chemistry**
par D. B. Cook
(University of Sheffield)
282 p.; £ 7,50
(Ref. 0 408 70551 5)

**Absorption spectra in the infrared
region. Vol 1**
par L. Lang
306 p.; £ 10,50
(Ref. 0 592 01257 3)

**Equilibrium constants of liquid-liquid
distribution reactions
Introduction and Part 1 :
Organophosphorus extractants**
par Y. Marcus, A. S. Kertes et
E. Yanir
(The Hebrew University, Jerusalem)
(Ref. 0 408 70570 1)

**Selective ion-sensitive electrodes
(Cardiff, 1973)**
par G. J. Moody
(The University of Wales, Cardiff)
88 p.; £ 2,30
(Ref. 0 408 70562 0)

Verlag Chemie
D-6940 Weinheim/Bergstr.
Postfach 1260/1280

**Handbuch der photometrischen
Analyse organischer Verbindungen**
par B. Kakac et Z. J. Vejdělek
Tome 1 : 718 p.
Tome 2 : 598 p.
Prix pour les deux tomes : 320 D.M.

Die Struktur der Atome und Moleküle
par J. Barrett
348 p.; D.M. 38

Elektrotauchlackierung
par W. Machu
338 p.; D.M. 98
(I.S.B.N. 3 527 25427 7)

**Carbokationen and electrophile
Reaktionen**
par G. A. Olah
160 p.; D.M. 26
(I.S.B.N. 3 527 25526 5)

**Struktur und Absorptionsspektroskopie
der Kunststoffe**
par M. Kraft
220 p.; D.M. 58
(I.S.B.N. 3 527 25527 3)

**Spurenelemente in Wein und
anderen Getränken**
par H. Eschnauer
220 p.; D.M. 78

Ces livres paraîtront prochainement

(Rubrique trimestrielle)

*Akadémiai Kiado Budapest
Kultura H-1389, P.O.B. 149*

Absorption spectra in the ultraviolet and visible region. Vol. 19
par L. Lång
400 p.; approx. £ 10,60

Transport phenomena in aqueous solutions
par T. Erdey-Grüz
Approx. 600 p.

The theory of grindability and the comminution of binary mixtures
par K. Reményi
Approx. 130 p.; approx. £ 2,30

*Hermann
293, rue Lecourbe, 75015 Paris*

Leçons de chimie
par P. Laszlo
(Université de Liège)
500 p.
(I.S.B.N. 2 7056 5722 3)

*John Wiley and Sons
Baffins Lane, Chichester, Sussex,
P.O. 19, 1UD, England*

Wine and must analysis
par M. A. Amerine et C. S. Ough
(University of California, Davis)
144 p.; approx. £ 5,0
(Ref. 0 471 02545 3)

Reactivity, mechanism and structure in polymer chemistry
par A. D. Jenkins
(School of Molecular Science, University of Sussex)
et A. Ledwith
(Donnan Laboratories, University of Liverpool)
608 p.; approx. £ 12,50
(Ref. 0 471 44155 4)

Heterocycles in organic synthesis
par A. I. Meyers
(Colorado State University)
336 p.; approx. £ 6,50
(Ref. 0 471 60065 2)

Synthetic reagents. Vol. 2
par J. S. Pizey
(University of Birmingham)
384 p.; approx. £ 12,75
(Ref. 0 85312 013 7)

Advances in chemical physics. Vol. 25
par I. Prigogine
(Bruxelles)
et S. A. Rice
(The James Franck Institute, Chicago)
368 p.; approx. £ 10,0
(Ref. 0 471 69930 6)

Concerning chemistry
par G. D. Schaumberg
(California State College)
464 p.; approx. £ 8,50
(Ref. 0 471 75750 0)

The science and technology of aerosol packaging
par J. J. Sciarra
(St John's University)
et L. Stoller
(Givaudan Corp.)
736 p.; approx. £ 17,50
(Ref. 0 471 76693 3)

Introduction to modern liquid chromatography
par L. R. Snyder
(Technicon Instruments Corp.)
et J. J. Kirkland
(E. I. du Pont de Nemours)
Approx. £ 12,0
(Ref. 0 471 81019 3)

Ground water pollution
par W. K. Summers
(Consulting Geologist, Socorro)
et Z. Spiegel
(Consulting Geologist, Santa Fe)
Approx. £ 12,0
(Ref. 0 250 00000 0)

Computer representation and manipulation of chemical information
par W. T. Wipke
(Princeton University)
S. R. Heller et R. J. Feldmann
(Nat. Inst. of Health, Maryland)
et E. Hyde
(C.L. Pharmaceutical Division)
352 p.; £ 7,0
(Ref. 0 471 95595 7)

Analytical chemistry of silicon
par L. M. Myshlyayeva et
V. V. Krasnosihchekov
(Academy of Sciences of the U.S.S.R., Moscow)
236 p.; approx. 13,0
(Ref. 0 7065 2210 3)

Structural polymers
par P. M. Ogibalov
(Moscow University Press)
550 p.; approx. £ 21,50
(Ref. 0 7065 1338 X)

Adsorption and adsorbents. Vol. 1
par D. N. Strazhesko
(Ukrainian Academy of Science, Kiev)
250 p.; £ 11,50
(Ref. 0 7065 1363 0)

*The Butterworth Group
88 Kingsway, London WC 2 B 6 AB*

Adsorption on solids
par V. Ponec, Z. Knor et S. Cerny
696 p.; £ 14,0
(Ref. 0 408 70286 9)

Fibres (Chemistry in modern industry series)
par C. B. Chapman
(I.C.I. Fibres Division, Harrogate)
160 p.; £ 2,0
(à paraître en mai)

XXIVth International Congress of Pure and Applied Chemistry (Hamburg, 1973)
Vol. 1 : High polymers,
208 p.; £ 6,00 (Ref. 0 408 70576 0)
Vol. 2 : Chemistry of organic natural products, 196 p.; £ 6,00 (Ref. 0 408 70577 9)
Vol. 3 : Solid-state chemistry,
180 p.; £ 6,00 (Ref. 0 408 70578 7)
Vol. 4 : Compounds of non-metals,
156 p.; £ 5,00 (Ref. 0 408 70579 5)
Vol. 5 : Applied electrochemistry,
190 p.; £ 6,00 (Ref. 0 408 70580 9)
Vol. 6 : Radiochemistry, 174 p.; £ 6,00 (Ref. 0 408 70581 7)
Vol. 7 : Symposium on information and communication in chemistry,
128 p.; £ 5,0 (Ref. 0 408 70582 5)

Photoelectron spectroscopy (An introduction to ultraviolet photoelectron spectroscopy in the gas phase)
par J. H. Eland
(Oxford)
256 p.; £ 6,0
(Ref. 0 408 70559 0)

Tritium and its compounds (2nd Ed.)
par E. A. Evans
(The Radiochemical Centre, Amersham, Bucks)
832 p.; £ 18,0 (pour juin)
(Ref. 0 408 70547 7)

Ultraviolet and visible spectroscopy (3rd Edition)
par C. N. R. Rao
214 p. (à paraître en juin)

Plastics films
par J. H. Briston
£ 7,0
(Ref. 0 592 00084 2)

*Verlag Chemie
D-6940 Weinheim/Bergstr.
Postfach 1260-1280*

Raman/I.R. Atlas
(Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund)
En souscription :
1^{re} partie (1974) : D.M. 230
2^e partie (1974) : D.M. 230
3^e partie (1975) : D.M. 230
Fin de la période de souscription :
parution de la seconde partie ;
prix : D.M. 795

Séminaires de l'École Normale Supérieure

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

Mardi 23 avril 1974, à 17 heures,
M. G. Martin (Nantes) :
Applications dynamiques de la R.M.N. par transformée de Fourier à l'étude d'intermédiaires réactionnels.

Conférences du Groupe des laboratoires de Thiais

Une conférence aura lieu à 10 h 30, le lundi 8 avril 1974, dans l'Auditorium, 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais.

M. B. Castro :
Quelques aspects récents de la chimie des sels d'oxophosphonium, intermédiaires de l'activation sélective des alcools.

Séminaires de l'E.N.S.C.P.

Les séances ont lieu à 16 h 30, dans la salle n° 3 de l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris (5^e).

Jeudi 25 avril 1974,
M. Labia (E.N.S.) :
Les pénicillines et céphalosporines : mode d'action, problèmes de résistance.

Conférence nucléaire européenne de Paris : « Maturité de l'énergie nucléaire »

La maturité de l'énergie nucléaire en Europe est un fait acquis. Susciter une collaboration aussi large que possible entre les milieux

scientifiques et le public, confronter les expériences des exploitants et des constructeurs, faire le point sur les applications récentes et les recherches avancées dans le domaine de l'énergie nucléaire, tel est l'objet de la Conférence Nucléaire Européenne, qui se tiendra à Paris, du 21 au 25 avril 1975.

C'est la première manifestation de ce genre organisée par la Société Européenne Nucléaire (S.E.N.) avec la collaboration de l'American Nuclear Society (A.N.S.).

Des séances plénières destinées à présenter des synthèses sur des sujets d'actualité par des hommes de notoriété mondiale, alterneront avec de nombreuses séances parallèles permettant à de jeunes ingénieurs, chercheurs et techniciens d'exposer leurs recherches et leurs expériences et de participer à des échanges de vues.

Une telle conférence ne se limitera pas au seul aspect technique de l'énergie nucléaire et plusieurs séances seront consacrées aux problèmes politiques, économiques et écologiques.

En outre, des visites techniques seront organisées avec la participation d'industriels.

Stage « Innovation dans l'industrie »

Ce stage, organisé du 22 au 26 avril 1974, à Angers, sera animé par des personnalités du secteur économique, de la recherche, et par des juristes éminents.

Les thèmes étudiés seront les suivants :

Innovation et recherche-développement. Législations nationales et internationales. Rentabilité de l'innovation. Protection, brevets, licences.

Pour tous renseignements et inscriptions : Mission Formation Continue, Université d'Angers, B.P. 532, 49035 Angers Cedex, Tél. 88-58-43.

Journée d'études « Énergie-Hydrogène-Pollution »

Organisée par la Section « Industries Chimiques et Pharmaceutiques » (Président : M. Brocart), en liaison avec les Sections « Énergie » et « Industries Électriques et Électroniques » de la Société des Ingénieurs Civils de France avec l'appui de l'Association Française des Techniciens du Pétrole, l'Association Technique pour l'Énergie Nucléaire, l'Institut Français des Combustibles et de l'Énergie, la Société Chimique de France et la Société de Chimie Industrielle, cette journée aura lieu le jeudi 9 mai 1974, de 9 h 30 à 18 heures, au siège de la Société des Ingénieurs civils de France, 19, rue Blanche, Paris (9^e).

Voici que le constituant primordial de l'Univers, l'hydrogène, va faire une entrée fracassante dans notre vie quotidienne ; et certains parlent déjà, pour caractériser l'avènement du prochain siècle, d'une « Civilisation de l'hydrogène ».

Les ressources en sont immenses. Son cycle est court, qui va de l'eau d'où il sera extrait, à l'eau qui résulte de sa combustion. C'est un vecteur d'énergie idéal, qui cheminera souterrainement à grande distance en utilisant les gazoducs, et se stockera aisément dans des structures également souterraines. Sa production en masse peut être obtenue, certes, par l'électrolyse de l'eau à partir du courant fourni par les centrales nucléaires, mais, aussi, et avec un rendement accru, par la dissociation thermique de l'eau dans des cycles d'oxydoréduction adaptés aux réacteurs à haute température du proche avenir.

Ainsi, les futures centrales nucléaires deviendront les usines à gaz du nouveau siècle qui retrouveront, curieusement, mais en situation inversée, ce bon vieux charbon un temps oublié, puisque l'hydrogène fourni pourra recréer avec lui des hydrocarbures et être le point de départ de nouvelles synthèses organiques.

Ce sont les multiples facettes de cette « Civilisation de l'hydrogène » qui, grâce à l'appui de personnalités éminentes et le concours d'importantes organisations nationales, seront exposées au cours de cette exceptionnelle journée d'études.

I. Psychès, Membre de l'Institut, Président de la Société des Ingénieurs Civils de France.

Le programme de cette journée est le suivant :

Matinée

Introduction par M. J. Brocart, Président de la Section « Industries Chimiques et Pharmaceutiques ».

La production de l'hydrogène par voie thermochimique,

par M. C. Marchetti (International Institute for applied systems analysis).

Les procédés de fabrication d'hydrogène à partir de la chaleur nucléaire,

par M. D. Souriau, (Direction des Études et Techniques Nouvelles du Gaz de France).

Quelques aspects économiques et techniques de la production d'hydrogène à partir de l'électrolyse de l'eau,

par M. Daures (Service Études économiques générales d'Électricité de France).

Transport par canalisations et stockage souterrain de l'hydrogène,

par M. J. Pottier (Direction des Études et Techniques Nouvelles du Gaz de France).

Après-midi

Le stockage cryogénique de l'hydrogène,

par M. E. Carbonell (Centre d'Études Cryogéniques de l'Air Liquide).

Le stockage d'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques en vue de son utilisation pour les véhicules,

par M. C. Gales (Centre d'Études Nucléaires de Grenoble).

Piles et moteurs à hydrogène,

par M. Y. Breille (Institut Français du Pétrole).

Conception d'une usine sidérurgique basée sur l'emploi de l'hydrogène,

par MM. Astier (Directeur à l'I.R.S.I.D.), H. Della Casa (Ingénieur à l'I.R.S.I.D.) et R. Jon (Chef de division à l'I.R.S.I.D.).

Réflexions sur l'Hydrogen Economy Miami Energy Conference de Miami et conclusions de la journée,

par M. R. Gibrat (Ancien Président de la Société des Ingénieurs Civils de France, Président du Conseil de Surveillance de la Société pour l'Industrie Atomique).

Conditions de participation

Membres de la Société des Ingénieurs Civils de France et de la S.C.F. : 100 F.

Membres juniors ou Membres n'exerçant plus d'activité professionnelle : 50 F.

Non-Membres : 130 F.
Un déjeuner froid sera servi sur place à tout inscrit.

Inscriptions à adresser dès que possible au Secrétariat de la Société

des Ingénieurs Civils de France, 19, rue Blanche, 75009 Paris, en indiquant nom, adresse et fonctions.

Date limite d'inscription :

2 mai 1974.

Sur demande préalable, un ticket de parking gratuit sera envoyé à tout inscrit.

Toute annulation nous parvenant moins de cinq jours avant le début de la journée ne pourra faire l'objet d'un remboursement.

Pour tous renseignements, s'adresser à la Société des Ingénieurs Civils de France, 19, rue Blanche, 75009 Paris. Tél. 874-66-36 et 874-83-56.

Stages du C.A.S.T.

Le Centre d'Actualisation Scientifique et Technique, créé par l'Association des anciens élèves de l'I.N.S.A. de Lyon, organise en 1974 des sessions de perfectionnement destinées aux ingénieurs et techniciens. Nous signalons plus particulièrement les deux sessions suivantes :

1. *Les méthodes électrochimiques d'analyse*, du 15 au 17 mai et du 10 au 12 juin 1974.

2. *Méthodes spectrochimiques d'analyse et de dosage*, du 4 au 7 juin et du 2 au 5 juillet 1974.

Pour tout renseignement, s'adresser au C.A.S.T., I.N.S.A., Bâtiment 705, 20, avenue Albert-Einstein, 69621 Villeurbanne.

Colloques du G.F.P.

Le Groupe français d'études et d'applications des polymères organise prochainement les colloques suivants :

Polymères et lubrification

Ce Colloque international, organisé sous le patronage du C.N.R.S. et du G.F.P., aura lieu à Brest (Faculté des Sciences de l'Université de Bretagne Occidentale) du 20 au 23 mai 1974.

Pour l'inscription ou toute information complémentaire, prière de s'adresser d'urgence à M. C. Wolff, Laboratoire d'hydro dynamique moléculaire, Faculté des Sciences, 29283 Brest Cedex.

Catalyse de polymérisation par coordination et d'oligomérisation des oléfines

Ce Colloque, organisé sous le patronage du G.F.P. et du G.E.C.A.T. (Groupe d'Études de la Catalyse), aura lieu à l'I.N.S.A. Villeurbanne (69) les 18 et 19 juin 1974.

Le programme scientifique comprend quatre thèmes : *oligomérisation, polymérisation des oléfines, des cyclooléfines et des dioléfines.*

Pour chacun des thèmes, après la conférence générale, une large discussion sera organisée et animée par un spécialiste. Des interventions préparées à l'avance (sous forme de bref exposé avec projections possibles) et portant sur les thèmes retenus ou des points d'intérêt particulier sont vivement souhaitées. Les personnes intéressées sont priées de se mettre en rapport avec les animateurs de discussion dont les noms et adresses suivent :

Oligomérisation : M. A. Thiers, Centre de recherches des Carrières S.V.C. Rhône-Poulenc, 69 Saint-Fons, Tél. (78) 70-92-34.

Poly- α -oléfines : M. A. Guyot, Institut de Catalyse, C.N.R.S., 39, boulevard du 11-novembre-1918, 69100 Villeurbanne. Tél. (78) 84-34-71.

Poly-cyclooléfines : M. Y. Chauvin, Institut Français du Pétrole, 1-4, avenue de Bois-Préau, 92502 Rueil-Malmaison. Tél. (1) 967-11-10.

Poly-dioléfines : M. F. Dawans, Institut Français du Pétrole, 1-4, avenue de Bois-Préau, 92502 Rueil-Malmaison. Tél. (1) 967-11-10.

Participation aux frais : membres du G.F.P. et du G.E.C.A.T., 80 F; non membres, 130 F. Les personnes intéressées devront adresser leur demande d'inscription à M. A. Revillon, Institut de Catalyse, 39, boulevard du 11-novembre-1918, 69100 Villeurbanne, et au plus tard le 1^{er} mai 1974.

Polymères doués de réactivité chimique et de propriétés catalytiques à l'état solide

Ce Colloque de spécialistes aura lieu au Centre Multidisciplinaire de l'Université Paris Val-de-Marne, avenue du Général-de-Gaulle, à Créteil (94) les 10 et 11 septembre 1974.

Au cours de ces deux journées les thèmes suivants seront abordés : *Transfert réversible de groupes fonctionnels,*

Propriétés acide base,
Propriétés d'échange rédox,
Propriétés catalytiques,
Applications éventuelles.

Participation aux frais : membres du G.F.P., 50 F; non membres, 100 F. Date limite de pré-inscription et d'envoi des résumés des communications (10 à 15 lignes) : 31 mars 1974.

Pour tout renseignement, s'adresser à : M. L. T. Yu, Laboratoire d'énergétique électrochimique, Centre

Multidisciplinaire, avenue du Général-de-Gaulle, 94000 Créteil.

J.E.P.O. III

Les troisièmes Journées d'Étude des Polymères auront lieu dans la région du Mans, du 29 septembre au 5 octobre 1974. Tout participant à ces Journées est tenu de présenter une communication concernant ses plus récents travaux et aucune participation partielle ne peut être envisagée étant donné la nature de cette réunion.

Les frais de participation sont les suivants :
frais d'inscription : membres du G.F.P., 75 F; non membres, 120 F.
frais de séjour (pension complète, boisson non comprise) : 350 F.
(Ces prix peuvent être modifiés en fonction de la conjoncture économique.) Les modalités de versement seront précisées dans la circulaire n° 2 où toutes précisions utiles seront données sur le déroulement de ces Journées. Prière d'adresser toute correspondance au : Comité d'organisation J.E.P.O. III, Laboratoire de chimie organique macromoléculaire, Centre Universitaire du Mans, route de Laval, 72000 Le Mans.

Les propriétés des polymères à l'état solide

Le Comité scientifique, constitué à cet effet, a retenu les thèmes suivants : *Morphologie des polymères à l'état naissant,*
Comportement des polymères à très basse température,
Modification chimique des polymères à l'état solide,
Organisation et orientation moléculaires,
Propriétés de surface des polymères (à l'exclusion des membranes),
Diffusion des neutrons par les polymères.

Chacun de ces thèmes sera introduit par une conférence plénière et suivi de la présentation de courtes communications.

La date limite de pré-inscription est le 1^{er} mai 1974. La participation aux frais est de 50 F pour les membres du G.F.P.; de 100 F pour les non membres.

Prière d'adresser toute correspondance à M. M. Pineri, C.E.A.-C.E.N.G. Grenoble, D.R.F.-G/Physique du solide, B.P. 85, Centre de Tri, 38041 Grenoble Cedex.

Congrès international sur le confinement de la radioactivité dans l'utilisation de l'énergie nucléaire

La Société Française de Radioprotection organise son

VII^e congrès international sur le confinement de la radioactivité dans l'utilisation de l'énergie nucléaire. Ce congrès se tiendra à Versailles du 28 au 31 mai 1974.

Depuis son origine, l'industrie nucléaire a effectué un effort sans précédent pour neutraliser les risques qu'elle engendre et contenir de façon sûre la radioactivité. C'est le but du confinement des réacteurs, des usines, des laboratoires, des conteneurs de transport, et même des explosions nucléaires souterraines utilisables à des fins pacifiques. Entre la source de radioactivité et le public s'interposent une série de barrières étanches, les enceintes de confinement dont le rôle est d'exclure la dissémination incontrôlée des effluents radioactifs. Les enceintes de confinement, sur lesquelles repose la prévention contre le risque de pollution, méritent qu'on s'attache à en examiner les différentes conceptions, leurs qualités intrinsèques, les améliorations possibles et en fin de compte la fiabilité qu'elles représentent. Tel sera le thème de ce congrès international ouvert aux spécialistes de tous les pays intéressés par ce sujet.

Stage de perfectionnement du C.N.R.S. sur les méthodes d'analyse thermique

Dans le cadre des enseignements dispensés par le S.E.T.A.R. (Service de l'Enseignement des Techniques Avancées de la Recherche), un stage de perfectionnement se déroulera du 10 au 14 juin 1974 au Centre d'Études de Chimie Métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, 94400 Vitry-sur-Seine (accès de Paris par la Porte d'Italie, Autobus 285 direct).

L'enseignement comportera des conférences sur les aspects théoriques et pratiques des techniques suivantes :

thermogravimétrie, analyse thermique différentielle, dilatométrie, analyse thermomagnétique, analyse par diffraction des rayons X à haute température, mesures de résistivité électrique à basse température.

Des travaux dirigés permettront aux participants de pratiquer la ou les techniques de leur choix. Plusieurs fabricants apporteront leur concours à une exposition d'appareils. Le stage est ouvert aux chercheurs, ingénieurs et techniciens du secteur public et privé.

Renseignements et inscriptions auprès du Secrétariat du S.E.T.A.R., 27, rue Paul-Bert, 94200 Ivry. Tél. 672-71-38.

93^e Congrès de l'Association Française pour l'Avancement des Sciences

Ce Congrès se tiendra à Limoges, du 5 au 10 juillet 1974, sous la présidence de Mlle Cordier, Directrice de l'École Normale Supérieure. Pour tout renseignement s'adresser au Secrétariat de l'A.F.A.S., 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 326-93-13.

25^e Réunion de la Société de Chimie Physique

Cette réunion se tiendra du 8 au 12 juillet 1974, à Dijon et aura pour thème général : *Cinétique des réactions dans les systèmes chimiques hétérogènes*. Dans ce cadre les principaux thèmes retenus sont les suivants :

Relations entre aspects thermodynamiques et cinétiques, structures dissipatives.
Relations entre aspects thermodynamiques et cinétiques : réactions à haute température.
Loi d'évolution, morphologie et mécanismes. États intermédiaires.
Période initiale, étapes préparatoires, germination bi- et tridimensionnelle.
Concentration et mobilité des défauts : corrosion des métaux et alliages.
Constantes de vitesse : influence des variables intensives. Modèles.
Réactions solide-solide.
Influence des traitements préliminaires, des impuretés et des radiations.
Influence de la microstructure (défauts de Wadsley), des dislocations et des joints de grains.

Les conférences plénières et conférences de spécialité seront faites par MM. J. S. Anderson (Oxford), P. Barret (Dijon), J. Besson (Grenoble), V. Boldyrev (Novosibirsk), B. Delmon (Louvain), A. Cassuto (Nancy), F. Freund (Cologne), A. K. Galwey (Belfast), E. A. Gulbransen (Pittsburgh), D. A. King (Norwich), P. Kofstad (Oslo), P. Lacombe (Orsay), S. Mrovec (Cracovie), J. Oudar (Paris VI), A. Pacault (Bordeaux), I. Prigogine (Bruxelles), P. L. Schmalzried (Clausthal-Zellerfeld).

Le programme et la feuille d'inscription seront diffusés au début du printemps. Les personnes qui désirent les recevoir sont priées d'en informer C. Troyanowsky, Secrétaire général de la Société de Chimie physique, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.

Penn State Priestely Conference

La 3^e Conférence bisannuelle sur l'enseignement de la chimie de la « Division of Chemical Education »

de l'« American Chemical Society » commémorera le bicentenaire de la découverte de l'oxygène par Priestley et se tiendra du 10 juillet au 3 août 1974 à l'University Park, Pennsylvania (U.S.A.).

Des conférences plénières seront présentées par Ronald Breslow, Richard Dickerson, Michel Lazdunski et Paul Saltman. Le programme détaillé et les renseignements concernant la conférence peuvent être demandés auprès de : Third Biennial Conference on Chemical Education, 152 Davey Laboratory, The Pennsylvania State University, University Park, Pa. 16802, U.S.A.

La conférence débutera le mardi 30 juillet au soir et se terminera le samedi 3 août à midi. La journée du 1^{er} août sera consacrée à la visite de la maison et du laboratoire de Priestley.

Il y aura deux symposiums et 5 sessions de communications. Le manuscrit intégral, (ou au moins un résumé de 1 000 mots) des communications devra être soumis avant le 1^{er} mai 1974 au :

Professor George Gilbert, Department of Chemistry, Denison University, Granville, Ohio 43023, U.S.A. Notification de l'acceptation ou du rejet de celle-ci sera envoyée aux auteurs vers le 15 juin 1974.

L'Université pourra facilement accueillir tous ceux dont les réservations parviendront avant le 1^{er} juillet 1974. Après cette date, les demandes seront acceptées dans la limite des possibilités, par ordre chronologique. L'annulation des réservations (avec remboursement) sera acceptée jusqu'au 15 juillet.

École d'été de l'Association Européenne de Photochimie

L'Association Européenne de Photochimie organise une école d'été du 9 au 14 septembre 1974, sur le campus de l'Université de Reims.

Les thèmes retenus pour cette première école d'été européenne sont les suivants :

Théorie (Pr. L. Salem, Université de Paris-sud).

Mécanismes (conférencier non annoncé).

Instrumentation (Dr M. A. West, Imperial College, Londres).

Photographie non conventionnelle (Dr G. Delzenne, Agfa-Gevaert).

Photochimie industrielle (Dr M. Fischer, B.A.S.F.).

Les trois premiers cours seront de 5 h chacun et s'accompagneront de 3 h de discussion et d'exercices (travaux pratiques pour l'instrumentation). Les deux derniers cours seront de 2 h chacun.

Le nombre des participants est limité à 85 pour l'ensemble des pays

regroupés dans l'Association. Les frais d'inscription s'élèvent à 180 F (pour les membres de l'Association Européenne de Photochimie) ou à 350 F (pour les non membres). Ces frais ne comprennent pas l'hébergement.

Pour tout renseignement complémentaire s'adresser au Secrétaire de l'Association : J. Kossanyi, Laboratoire de chimie organique structurale, Université de Paris VI, bâtiment F, 4, place Jussieu, 75230 Paris, Cedex 05.

Discussion de la Division Faraday (Chemical Society)

Organisée conjointement avec la Deutsche Bunsengesellschaft für physikalische Chemie et la Société de Chimie physique, cette réunion, qui se tiendra à Cambridge du 10 au 12 septembre 1974, aura pour thème : *Les effets photophysiques et photochimiques dans les espèces adsorbées*.

L'objet de cette discussion est une meilleure compréhension des propriétés fondamentales et des processus mis en jeu dans les interactions entre lumière et espèces adsorbées. Les principaux thèmes seront :

Niveaux des électrons de valence dans les espèces adsorbées (étudiés par spectroscopie de photoélectrons U.V. et les techniques apparentées).
Photoadsorption, photodésorption et photocatalyse aux interfaces gaz-solide.

Photochimie des espèces adsorbées.

Pour tous renseignements s'adresser au : Professeur F. S. Stone, School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Bath, Bath BA2 7AY (G.-B.).

Enseignement pratique sur la méthodologie des glucides libres et conjugués

Le Laboratoire de chimie biologique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille I organise chaque année en septembre un enseignement technique sur les glucides libres et conjugués, donné dans le cadre des activités du Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 217 (Biologie physico-chimique et moléculaire des glucides libres et conjugués). Ce nouvel enseignement se substitue aux anciennes Écoles d'Été et d'Automne qui étaient constituées par des conférences et par des démonstrations de techniques. Il est profondément modifié dans sa conception puisqu'il devient essentiellement pratique et que la durée des conférences et séminaires facultatifs n'excède pas 2 h par jour. Le nombre des participants est limité à 15,

travaillant par groupes de 3 au maximum sur l'un des thèmes suivants :

Dosages colorimétriques, chromatographiques et électrophorétiques des monosaccharides neutres, des osamines, des acides uroniques et des acides sialiques.

Coupures chimiques des chaînes polysaccharidiques (hydrolyse acide ménagée ; acétolyse ; hydrazinolyse-diazotation ; dégradation de Smith).

Glycosidases (isolement ; détermination des activités glycosidasiques ; utilisation dans l'étude de la structure des glycoconjugués).

Perméthylation et identification des éthers méthyliques des monosaccharides.

Procédés de détermination des points d'attache glycannes-protides.

Préparation des glycoprotéines et des glycopeptides. Isolement des glucides libres des milieux biologiques.

Biomembranes : isolement ; étude des enzymes membranaires et des glycoconjugués.

Modalités pratiques

Dates des enseignements :
23 septembre au 5 octobre 1974.

Date limite d'inscription :
30 juin 1974.

Frais d'inscription : 1 000 F.

Séjour en Résidence Universitaire
(15 F par nuit).

Pour tous renseignements, s'adresser à M. J. Montreuil ou à Mlle G. Spik, Université des Sciences et Techniques de Lille I, Laboratoire de chimie biologique, B.P. n° 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq, Tél. 56-92-00 (poste 24-55).

Prix annuel de l'Académie des Sciences, Arts et Belles-Lettres de Dijon

En 1971, l'Académie des Sciences, Arts et Belles-Lettres de Dijon, renouant sa tradition du XVIII^e siècle, institua un Prix annuel.

Le sujet mis au concours en 1974 est le suivant :

Quelle place peuvent occuper et mériteraient d'occuper, à notre époque, les travaux scientifiques sans autre objectif que la recherche du Savoir ?

Comme en 1971, 1972 et 1973, le Prix comportera en 1974 une somme de 10 000 F et la médaille d'or de l'Académie, réplique de celle qui fut décernée en 1759 à

Jean-Jacques Rousseau.

Les textes soumis au Jury seront présentés anonymement selon les modalités fixées par le règlement et devront être adressés avant le

1^{er} octobre 1974.

Règlement officiel et dépôt des candidatures au Secrétariat de l'Académie des Sciences, Arts et Belles-Lettres, Bibliothèque municipale, 5, rue de l'École-de-Droit, 21000 Dijon.

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

La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique poursuit son action dans le domaine des matériaux macromoléculaires.

Le Comité informe les contractants qu'il a la volonté d'infléchir sa politique et que des changements notables apparaîtront dans le prochain appel d'offres de fin 1974, où une part des crédits sera réservée à un nombre limité d'axes de recherche privilégiés ; d'ores et déjà, il est assuré que seront retenus des thèmes relatifs à des *matériaux* qui permettraient de réaliser, de manière directe ou indirecte, des économies d'énergie ou de matière première.

Des propositions allant dans ce sens pourraient déjà être soumises au Comité pour le présent appel d'offres. Les demandes devraient alors être fortement étayées par une étude aussi précise que possible, justifiant l'intérêt potentiel du projet. Les objectifs définis antérieurement, tels qu'ils apparaissent ci-dessous, sont toutefois maintenus pour le présent appel.

I. Objectifs du Comité

Le terme « Matériaux macromoléculaires » couvre l'ensemble des matériaux renfermant une part prépondérante de substances macromoléculaires organiques ou présentant des propriétés dues spécifiquement à la présence dans leur composition de ces substances (par exemple certains revêtements routiers, etc...).

Les travaux financés par le Comité devront concerner pour une part importante les matériaux de grande diffusion ou susceptibles de le devenir, et particulièrement les matériaux composites ou non, intéressants notamment les secteurs de consommation tels que : habitat, génie civil, transport, habillement, etc... et les grands secteurs industriels : textile, papier, électrotechnique. L'orientation prise par le Comité appelle quelques observations importantes :

a) les thèmes proposés devront de préférence permettre la résolution de problèmes concrets rencontrés dans les procédés de transformation et par

* Première publication dans *L'actualité chimique* d'Octobre 1973.

les utilisateurs de matériaux. Ces problèmes devront être abordés sous un angle scientifique ;

b) l'originalité de la recherche proposée sera un critère de sélection essentiel ;

c) la concertation déjà pratiquée entre laboratoires universitaires et industriels doit être renforcée, étendue aux transformateurs et aux utilisateurs et conduire à la présentation d'un projet unique où le rôle de chaque partenaire devra être défini avec précision (désignation d'un maître d'œuvre et répartition du programme de recherche). Il est important de rappeler que ces regroupements doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires, y compris sur les questions de propriété industrielle. Le Comité se limite en la matière à suggérer les rapprochements souhaitables.

II. Thèmes de recherches

Le Comité se propose de susciter le développement des travaux relevant de l'un ou des deux thèmes suivants :

A. Comportement des matériaux

amélioration et calcul des propriétés mécaniques (prévision du comportement à long terme, résistance au choc, etc...);
comportement aux grandes déformations ;
l'amélioration de la sécurité et particulièrement : ignifugation, ininflammabilité ;
tenue au vieillissement ;
amélioration du confort (isolation thermique, acoustique, étanchéité).
Le Comité désire développer l'étude de ces comportements en corrélation avec les structures et textures des matériaux et notamment :
des matériaux structuraux (à renforcement filamentaire, granulaire et lamellaire) ;
du papier, du textile, du cuir ;
des matériaux allégés ;
des matériaux divers tels que matériaux de construction, routiers.

B. Procédés et technologie
(extrusion, injection, calendrage, formage, etc...)

Le Comité souhaite développer tout particulièrement les alliages de polymères, les études de modification chimique au cours de la mise en œuvre, le formage de pièces de grande dimension.

Enfin, la synthèse de polymères et les études relatives à l'adhésivité (mécanismes d'adhésions, mécanismes d'investigations et de mesures) mériteront une attention particulière du Comité lorsqu'elles concerneront

les problèmes traités dans le cadre des thèmes précédents.

III. Observations importantes

Le Comité entend rappeler aux éventuels demandeurs et plus particulièrement aux universitaires, qu'il se pose souvent à l'heure actuelle des problèmes de reclassement pour les chercheurs sous contrat à l'échéance de celui-ci.

Un délai de cinq mois est nécessaire, à compter de la décision du Comité pour que les contractants puissent disposer des fonds qui leur sont attribués. Tout retard apporté dans les réponses aux questions posées par l'administration pour la rédaction définitive du contrat prolongera ce délai.

Les destinataires de l'appel d'offres retiendront enfin que, pour faciliter l'organisation des travaux du Comité scientifique, il est proposé comme *date limite d'envoi des projets le 6 mai 1974*. Le Comité sera ainsi en mesure de faire connaître les résultats d'une première sélection fin juin 1974. Néanmoins, les demandeurs gardent la possibilité de déposer leurs projets au-delà de ce délai, en acceptant toutefois le risque de les voir traités plus tardivement et dans le cadre d'une enveloppe plus réduite.

Tous les projets devront être adressés en 30 exemplaires à la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Affaires Scientifique et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris, en portant explicitement mention du destinataire : Comité « Matériaux macromoléculaires ».

Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à :
M. Lhomme, Conseiller Scientifique et Technique, D.G.R.S.T., 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 307.
M. Derai, Chargé de Mission, D.G.R.S.T. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 384.
Mlle Dain, Assistante, D.G.R.S.T., 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 385.

Communiqué relatif à l'appel d'offres 1974 du Comité de l'action concertée « Techniques de séparation à l'aide de matériaux macromoléculaires » *

La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique désire développer son action dans le domaine des matériaux, thème considéré comme prioritaire pour la durée du VI^e Plan.

* Voir ci-dessous le texte de l'Appel d'offres.

Parmi les problèmes qu'elles ont à résoudre, les industries chimiques et connexes doivent faire face à celui de la séparation de produits à partir de solutions, de mélanges de liquides ou de gaz...

L'Action concertée « Techniques de séparation à l'aide de matériaux macromoléculaires » désire encourager le développement et la conception de *procédés de séparation*, seuls ou associés à d'autres techniques, mettant à profit les propriétés des polymères à l'état de films, gels, résines, ainsi que des grosses molécules organiques. Cette Action concertée attribuera des moyens aux équipes qui présenteront des projets jugés intéressants par leur originalité, leur qualité scientifique et ayant, si possible, un impact industriel.

L'Action concertée ne doit pas devenir une source de financement automatique pour les laboratoires, et la concertation doit demeurer un principe de base.

Il convient en effet de rappeler qu'une préoccupation constante du Comité est de voir les laboratoires de compétences complémentaire regrouper leurs idées et leurs efforts sur un programme commun où le rôle de chaque partenaire devra être défini avec précision (désignation d'un maître d'œuvre et répartition du programme de recherches). Il est important de rappeler que ces groupements doivent s'opérer spontanément et qu'ils doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires, y compris sur les questions de propriété industrielle, le Comité se limitant en la matière à suggérer les rapprochements souhaitables.

Les destinataires de l'appel d'offres retiendront enfin que, pour faciliter l'organisation des travaux du Comité scientifique, il est proposé comme *date limite d'envoi des projets le 15 mai 1974*. Le Comité sera ainsi en mesure de faire connaître les résultats d'une première sélection fin juin 1974. Néanmoins, les demandeurs gardent la possibilité de déposer leurs projets au-delà de ce délai, en acceptant toutefois le risque de les voir traités plus tardivement et dans le cadre d'une enveloppe plus réduite.

Tous les projets devront être adressés en 30 exemplaires à la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Affaires Scientifique et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75007 Paris, en portant explicitement mention du destinataire : Comité « Techniques de séparation à l'aide de matériaux macromoléculaires ». Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à :
M. Lhomme, Conseiller Scientifique

et Technique, D.G.R.S.T., 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 307.
M. Derai, Chargé de Mission, D.G.R.S.T. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 384.

Mlle Dain, Assistante, D.G.R.S.T., 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 385.

Observations importantes

1. Le Comité entend encore rappeler aux éventuels demandeurs, et plus particulièrement aux universitaires, qu'il se pose souvent, au moins à l'heure actuelle, des problèmes de reclassement pour les chercheurs sous contrat à l'échéance de celui-ci.

2. Un délai de cinq mois est nécessaire, à compter de la décision du Comité pour que les contractants puissent disposer des fonds qui leur sont attribués. Tout retard apporté dans les réponses aux questions posées par l'administration pour la rédaction définitive du contrat prolongera ce délai.

Appel d'offres 1974 du Comité de l'Action concertée « Techniques de séparation à l'aide de matériaux macromoléculaires » *

Le Comité se propose de soutenir les travaux consacrés à l'étude des techniques de fractionnement utilisant des polymères ou des substances organiques de poids moléculaire élevé. Son intérêt s'étend à tout système (cellule, module...) dont le fonctionnement est fondé sur les propriétés de ces composés et qui puisse être incorporé dans une installation de fractionnement ou de séparation opérant avec ou sans destruction partielle du mélange à traiter. Toutefois, il ne retiendra que les propositions qui envisageront une méthode de séparation conçue pour être utilisée à l'échelle préparative. Le Comité entend aider toute recherche d'ordre général concernant les relations entre structure et propriétés dans le domaine des méthodes de fractionnement utilisant des espèces macromoléculaires. Il souhaite en outre favoriser une concentration entre spécialistes des polymères et spécialistes du fractionnement. A cette fin, il accordera un égal intérêt d'une part à la production et à l'étude des supports macromoléculaires et d'autre part à la conception et à l'optimisation des systèmes et des procédés de fractionnement susceptibles de les utiliser.

Les propositions pourront concerner le domaine des procédés, celui des

* Première publication dans *L'actualité chimique* de Novembre 1973.

processus impliqués et celui des matériaux utilisés.

1. Procédés (pris isolément ou en association entre eux)

Perméation gazeuse. Pervaporation. Dégazage.

Ultrafiltration. Séparation par absorption sur microphases.

Osmose inverse.

Dialyse (électrodialyse, piezodialyse).

Chromatographie préparative (chromatographie d'affinité comprise).

Absorption sélective.

Procédés de fractionnement utilisant des matériaux macromoléculaires destinés à des applications chimiques, électrochimiques, électrotechniques ou biologiques.

Séparation de phases (cassage des mousses et des émulsions).

Électrophorèse préparative sur gel.

Cette liste n'est pas limitative.

Le Comité recevrait aussi avec intérêt toute proposition concernant l'optimisation de ces procédés par des méthodes d'analyse fondées sur le calcul, l'analogie ou la simulation (dans la mesure où ces considérations seraient basées sur des données expérimentales).

2. Processus impliqués

Interactions spécifiques intervenant dans les processus de séparation. Diffusion et couplage diffusion-réaction (par exemple : transport facilité).

Phénomènes interfaciaux (solubilisation, mouillage).

Phénomènes de polarisation (destruction de la couche limite).

Influence de la morphologie et de la conformation des espèces à fractionner sur leur aptitude à diffuser ou à s'absorber. Influence de la texture des membranes et des supports sur ces mêmes caractéristiques.

Cette liste n'est pas limitative.

3. Matériaux utilisés

Membranes (solides ou liquides).

Nouvelles parois ou membranes améliorées (longue durée).

Résines.

Vernis.

Absorbants sélectifs.

Gels.

4. Études prospectives

Le Comité examinera avec intérêt toute proposition relative à une technique nouvelle ou à une combinaison originale de différents procédés pourvu que le projet soit

fondé sur des résultats préliminaires encourageants.

Date limite de dépôt des propositions : 30 novembre 1973.

Appel d'offres 1974 du Comité « Polymères nouveaux et améliorés » *

La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique poursuit son action dans le domaine de la chimie macromoléculaire.

Le Comité informe les contractants qu'il a la volonté d'infléchir sa politique et que des changements notables apparaîtront dans l'appel d'offres de fin 1974, dans lequel un nombre limité d'axes de recherche privilégiés sera proposé ; d'ores et déjà, il est assuré que seront retenus des thèmes relatifs :

1) à des « matériaux » qui permettraient de réaliser, de manière directe ou indirecte, des économies d'énergie ou de matière première ;

2) à des polymères à très forte valeur ajoutée.

Des propositions allant dans ce sens pourraient déjà être soumises au Comité pour le présent appel d'offres. Les demandes devraient alors être fortement étayées par une étude aussi précise que possible, justifiant leur intérêt potentiel.

Les objectifs définis antérieurement, tels qu'ils apparaissent ci-dessus, sont toutefois encore maintenus pour le présent appel.

I. Objectifs du Comité

Les objectifs choisis par le Comité de l'Action concertée « Polymères nouveaux et améliorés » concernent l'amélioration des propriétés générales des polymères et de leurs procédés de préparation. Des moyens seront attribués aux équipes qui présenteront des projets jugés intéressants par leur originalité ainsi que par leur qualité scientifique et ayant si possible un impact industriel pour lequel il conviendra d'apporter des éléments d'appréciation.

L'Action concertée ne doit pas devenir une source de financement automatique pour les laboratoires et la concertation doit demeurer un principe de base. Le rôle de chaque partenaire devra être défini avec précision (désignation d'un maître d'œuvre et répartition du programme de recherche). Il est important que ces regroupements fassent l'objet d'accords précis entre partenaires, y compris sur les questions de propriété industrielle, le Comité se limitant en la matière à suggérer les rapprochements souhaitables.

* Première publication dans *L'actualité chimique* de Novembre 1973.

II. Thèmes de recherches

Le Comité se propose de susciter le développement des travaux relevant de l'un ou des deux thèmes suivants qui ne sont pas limitatifs. D'autres sujets particulièrement originaux pourraient être retenus par le Comité.

A) Propriétés :

Facilité de mise en œuvre :

par exemple, caoutchouc thermoplastique (à réticulation physique), synthèse de réseaux à partir de polymères liquides.

Ininflammabilité et incombustibilité.

Résistance continue à la chaleur, à la lumière, au froid, au milieu marin.

Dégradabilité contrôlée (en particulier biodégradabilité).

Propriétés isolantes et antistatiques.

Étanchéité aux gaz, aux liquides.

B) Procédés de synthèse permettant d'obtenir :

1) des polymères ou oligomères réactifs en vue de la création de nouveaux systèmes macromoléculaires utilisables pour l'obtention de matériaux composites, de réseaux macromoléculaires réguliers, d'adhésifs... ;

2) des polymères et copolymères à structure primaire contrôlée, par exemple :

stéréorégulière : recherche de nouvelles structures et élucidation des mécanismes ;

linéaire : en particulier copolymères

séquencés ou copolymères à

alternance régulière des motifs ;

ramifiée : en particulier copolymères greffés ;

réticulée : en particulier réseaux à maille contrôlée.

III. Observations importantes

1. Le Comité entend rappeler aux éventuels demandeurs et plus particulièrement aux universitaires, qu'il se pose souvent à l'heure actuelle des problèmes de reclassement pour les chercheurs sous contrat à l'échéance de celui-ci.

2. Un délai de cinq mois est nécessaire, à compter de la décision du Comité pour que les contractants puissent disposer des fonds qui leur sont attribués. Tout retard apporté dans les réponses aux questions posées par l'administration pour la rédaction définitive du contrat prolongera ce délai.

3. Les destinataires de l'appel d'offres retiendront enfin que, pour faciliter l'organisation des travaux du Comité scientifique, il est proposé comme *date limite d'envoi des projets le 2 mai 1974*. Le Comité sera ainsi

en mesure de faire connaître les résultats d'une première sélection fin juin 1974. Néanmoins, les demandeurs gardent la possibilité de déposer leurs projets au-delà de ce délai, en acceptant toutefois le risque de les voir traités plus tardivement et dans le cadre d'une enveloppe plus réduite.

Tous les projets devront être adressés en 30 exemplaires à la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris, en portant explicitement mention du destinataire : Comité « Polymères nouveaux et améliorés ».

Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à :

M. Lhomme, Conseiller Scientifique et Technique, D.G.R.S.T., 551.73.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 307.
M. Derai, Chargé de Mission, D.G.R.S.T. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 384.
Mlle Dain, Assistante, D.G.R.S.T., 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 385.

La vie universitaire

Nominations

Par décret en date du 12 février 1974, le titre de professeur honoraire des universités est conféré à MM. Bizette (Henri) et Malaprade (Léon), anciens professeurs de l'Université de Nancy I, admis à la retraite.

Nouvelles du C.N.R.S.

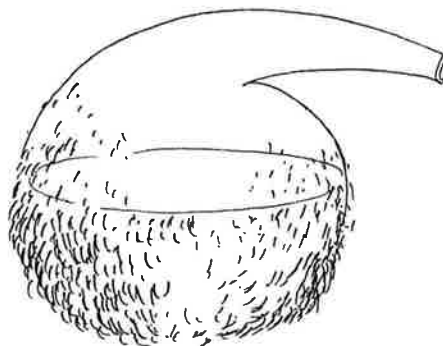
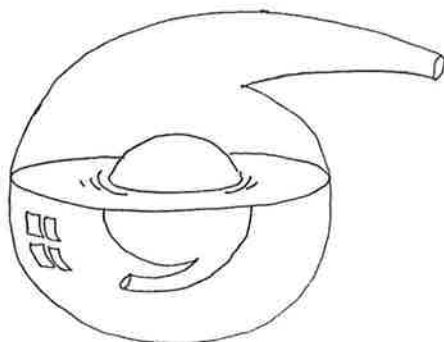
Nomination

M. Jean Ducom, professeur au lycée Saint-Louis à Paris, est nommé chargé de mission auprès de la direction du C.N.R.S., membre de la mission permanente d'étude.

Budget du centre national de la recherche scientifique

Par arrêté du Ministre de l'économie et des finances et du Ministre de l'éducation nationale en date du 26 décembre 1973, le budget primitif du Centre National de la Recherche Scientifique pour 1974 est arrêté, en recettes et en dépenses, à la somme nette de 1 451 496 880 F.

CORNUES DE ZAÛ



Informations S.C.F.

65 Réunions

- 65 Séminaires de la S.C.F. : Séance du jeudi 18 avril 1974
- 65 Section de Reims : Séance du jeudi 11 avril 1974
- 66 Section de Marseille-Nice : Séances du vendredi 12 et du jeudi 25 avril 1974, à Marseille
- 66 Section de Caen : Journée du jeudi 25 avril 1974, au Mans

70 Communiqués

Assemblée annuelle 1974 : programme général provisoire

Division de chimie analytique : Journée sur les électrodes spécifiques et membranes liquides. École internationale du Groupe italien « Thermodynamique des complexes ». Euroanalysis II

Division de chimie organique : Réunion du Groupe de photochimie le samedi 11 mai 1974, à Paris. Journées d'Orsay 1974

Division de chimie physique et de chimie minérale : Journées sur l'état solide des 26 et 27 septembre 1974, à Paris

71 Nouveaux Membres

72 Plis cachetés

72 Nécrologie

72 Compte rendu des séances des Sections régionales

80 Demandes et offres diverses

Réunions

Séminaires de la Société Chimique de France

Séminaire du jeudi 18 avril 1974

Le prochain Séminaire de la Société Chimique de France, organisé par la Division de chimie organique, aura lieu le jeudi 18 avril, à 14 h 30, à l'E.N.S.C.P.

(amphithéâtre A), 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris V^e.

Les deux conférences suivantes seront présentées :

Quelques aspects récents de la réactivité des combinaisons métaux alcalins-hydrocarbures aromatiques,
par M. Z. Welvart.

Trois aspects de la réactivité des combinaisons métaux alcalins-hydrocarbures aromatiques, radicaux anions stables, vont être examinés.

Le premier concerne leur comportement vis-à-vis des réactifs électrophiles. Ces radicaux anions réagissent dans les substitutions selon un processus de transfert d'électrons, ce qui rend possible le départ des groupements qui ne sont pas habituellement de bons groupes partants. Par ailleurs dans les substitutions et surtout dans les additions électrophiles, ces combinaisons conduisent à des intermédiaires peu stables dont l'évolution ultérieure détermine la nature et la proportion des produits formés.

Le second aspect concerne les conséquences indirectes de la formation des radicaux anions. La géométrie et par conséquent la réactivité de ces derniers sont souvent très différentes de ce que laissait prévoir la structure des hydrocarbures servant à leur préparation. Finalement, le troisième aspect se dégage des travaux récents de R.P.E., qui montrent la possibilité d'évolution des radicaux anions vers des nouvelles espèces plus stables. L'étude de ces transformations peut présenter un intérêt pour la synthèse.

(Groupe de recherche n° 12, C.N.R.S., 94 Thiais)

Substitution and elimination reactions which proceed via radical anions intermediates,
par N. Kornblum.

Substitution at a saturated carbon atom may occur by a multi-stage pathway involving radical anions and radicals as intermediates. Aside from the intrinsic interest which attaches to a new type of substitution process, these reactions are noteworthy for providing new and powerful means of synthesis : they occur readily under mild conditions, they give excellent yields of pure products and, in contrast to S_N2 displacements, they are rather insensitive to steric hindrance. Radical anion processes are, therefore, extraordinarily valuable for the synthesis of highly branched structures. A new olefin synthesis which makes available tetrasubstituted olefins, both symmetrical and unsymmetrical, will also be described; it provides pure products, free of isomeric olefins, and in excellent yields.

(Purdue University, Lafayette, Indiana 47907, U.S.A.)

Section de Reims

Séance du jeudi 11 avril 1974

Cette séance, consacrée à la chimie physique et minérale, se tiendra, à partir de 14 h 30, dans l'amphithéâtre E de la Faculté des sciences de Reims

(Moulin de la Housse). Le programme est le suivant :

14 h 30, Conférence de M. D. Miannay (C.E.A., Centre d'études de Bruyères-le-Chatel) :

La corrosion sous tension : applications aux alliages d'uranium.

A partir de 16 heures, les communications suivantes seront présentées :

Recherche de superalliages permettant de réaliser des poinçons d'emboutissage pour moules de verrerie,
par J. Camus et C. Collot.

Ces poinçons doivent posséder une haute résistance mécanique à chaud ainsi qu'une bonne résistance aux chocs sur des aciers de qualité courante.

Nous projetons ces superalliages sur le produit de base (XC 18, acier inoxydable) selon une technique appropriée, nous étudions l'adhérence de cette couche de protection par différents procédés : micrographie, microdureté, essais mécaniques (en traction et par cisaillement).

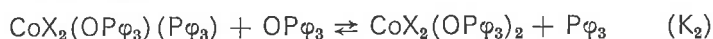
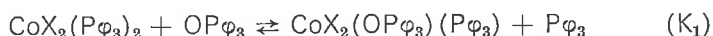
Nous tentons d'identifier la structure du superalliage projeté par rayons X et nous déterminons, à la microsonde de Castaing et par microdureté, la diffusion des différents constituants dans le matériau de base.

Nous vérifions l'influence de l'épaisseur de la couche diffusée sur l'adhérence superalliage-acier.

(Laboratoire « Science des matériaux », U.E.R. Sciences et I.U.T.)

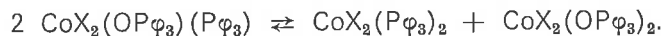
Échange de coordinats dans des complexes pseudotétraédriques d'halogénures de cobalt (II),
par J. Rimbault, J. C. Pierrard et R. Hugel.

Les complexes pseudotétraédriques CoX₂(Pφ₃)₂ (avec X = I, Br, Cl) sont très sensibles à l'oxydation directe par l'oxygène : la phosphine se transformant facilement en phosphine oxyde. Peu de travaux ont été entrepris sur le comportement de ces complexes en solution. Nous avons étudié la stabilité de ces composés en présence de phosphine-oxyde dans le benzène et montré par spectrophotométrie la substitution en 2 étapes des phosphines par la phosphine-oxyde :



Il y a formation intermédiaire de complexes mixtes CoX₂(OPφ₃)(Pφ₃) qui ont pu être isolés à l'état solide. Les constantes K₁ et K₂ des équilibres ont pu être déterminées pour les 3 halogènes. La constante K₁ varie dans l'ordre inhabituel Cl > I > Br. Une explication tenant compte des facteurs stérique et électronique est proposée.

Le complexe mixte se redistribue en solution suivant l'équilibre :



Sa proportion en solution est respectivement de 81 % pour X = Cl, de 72 % pour I et de 65 % pour Br.

(Laboratoire de chimie minérale I, Faculté des Sciences, Université de Reims)

Étude des chélates de l'acide imino-diacétique avec les cations Cu²⁺, Ni²⁺ et Cd²⁺,
par R. Fournaise et C. Petitfaux.

Les 3 constantes d'acidité du complexant (HOOC — CH₂ — NH — CH₂ — COOH soit AH₃⁺) ont été

$$\begin{array}{c} | \\ \text{H}^+ \end{array}$$

déterminées par protométrie en exploitant les couples (\bar{n} ; $[H^+]$).

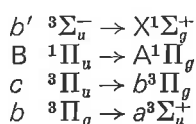
Les constantes successives de formation des différents complexes présents en solution ont été calculées par protométrie et par spectrométrie d'absorption à l'aide des couples (\bar{n} ; $[A^-]$) ou ($\bar{\varepsilon}$; $[A^-]$). Tous les calculs ont été effectués sur I.B.M. 1130 à l'aide de programmes basés sur la méthode des moindres carrés.

(Laboratoire de coordination, Faculté des Sciences, B.P. 347, 51062 Reims Cédex)

États électroniques du radical P_2 ,
par J. Brion, J. Malicet et H. Guenebaut.

Longtemps limitées à la connaissance de quatre transitions entre états singulets faisant toutes intervenir l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$, les données que l'on possède sur le radical P_2 se sont enrichies au cours des dernières années par l'observation d'un grand nombre de transitions nouvelles qui ont pu être étudiées de manière détaillée :

Dans le domaine de l'ultraviolet ($\lambda_1 < Z \text{ 000 } \text{Å}$) Creutzberg (1966) a mis en évidence six états singulets nouveaux ($I\Pi_u$, $K^1\Pi_u$, $N^1\Sigma_u^+$, $Q^1\Pi_u$ et $S^1\Sigma_u^+$) transitant également vers l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$. Dans le domaine spectral 2 000-10 000 Å les auteurs ont identifié quatre transitions nouvelles faisant intervenir cinq nouveaux états électroniques :



La transition interdite $b' \quad {}^3\Sigma_u^- \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ (précédemment attribuée au système $a^3\Sigma_u^+X^1\Sigma_g^+$) est étudiée plus particulièrement et permet d'illustrer de façon concrète certains problèmes rencontrés en cours d'analyse. Un tableau regroupant l'ensemble des données acquises sur les différents états observés est brièvement présenté. La comparaison avec la molécule N_2 s'avère particulièrement intéressante : elle confirme nos différentes identifications et laisse prévoir la mise en évidence d'un grand nombre d'autres transitions nouvelles.

(Laboratoire de chimie physique, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., B.P. 347, 51062 Reims Cédex)

Section de Marseille-Nice

Séance du vendredi 12 avril 1974

Au cours de cette séance qui aura lieu à 17 heures, au Centre Saint-Jérôme de Marseille, M. Miocque (Université Paris XI; Châtenay-Malabry) présentera la conférence suivante :

Utilisations de l'ammoniac liquide en synthèse organique

Les caractéristiques physiques de l'ammoniac liquide (moment dipolaire, constante diélectrique, aptitude à la solvation) expliquent son pouvoir solvant, tandis que la comparaison des systèmes amidure-ammoniac et hydroxyde-eau situe son rôle dans la chimie des molécules à H mobile. Son bas point d'ébullition présente à la fois des avantages et des inconvénients. Les aspects pratiques étant brièvement rappelés les applications suivantes sont présentées :

a) alkylation des composés RH : aspects généraux, réactions secondaires et surtout réactions sélectives comme la C-alkylation des alcools acétyléniques sans blocage de la fonction alcool ;

b) condensation des carbanions avec les dérivés carbonylés ou les dérivés de la fonction acide ;
c) réduction par les métaux dissous et plus particulièrement réduction accompagnée dans un stade opératoire unique de condensation : ainsi les diarylcétoxyimes sont-elles transformables en diarylméthylamines diversement substituées. Il demeure bien clair que l'ammoniac liquide n'est pas un solvant d'utilisation générale. On évoque, en l'exagérant fréquemment, son inconvénient d'utilisation mais, c'est un solvant « propre » qui s'élimine spontanément, à basse température pour livrer souvent des produits presque purs d'emblée.

Journée du jeudi 25 avril 1974

Les Membres de la Société Chimique de France sont invités à participer, au Centre Saint-Jérôme de Marseille, à la réunion du G.A.M.S. organisée sur le thème suivant :

Contrôle analytique de la pollution organique des eaux, de l'air, des végétaux et des aliments.

Section de Caen

Journée du jeudi 25 avril 1974 au Mans

Cette journée de communications se tiendra dans l'amphithéâtre I de la Faculté des sciences du Mans (route de Laval). Le programme est le suivant :

A partir de 10 h 15 :

(1) Synthèse récurrente et étude en spectrométrie de masse de polycétones- δ .

par J. Ferard, R. Ropert, M. Keravec et P. F. Casals.

(2) Synthèse de modèles de séquences de copolymères éthylène-anhydride maléique,

par J. M. Bouvier et C. M. Bruneau.

(3) Recherches sur la synthèse totale des C-nor D-homo stéroïdes,

par M. Ragault et E. Brown.

(4) Synthèse radicalaire par l'eau oxygénée sous l'action de la chaleur, de l'acétate de polyvinyle hydroxytéléchélique,

par C. P. Pinazzi, J. C. Lenain et J. C. Brosse.

(5) Uréthanes et polyuréthanes obtenus à partir de modèles de l'alcool polyméthylallylique,

par J. Uilly, H. Gueniffey et C. P. Pinazzi.

(6) Utilisation en synthèse des sels d'aryl-2 méthylthio-4 benzothiazine-3,1 ylium,

par R. Callendret et M. Ebel.

(7) Synthèse d'hétérocycles sulfurés et azotés par cyclisation en 1-4 sur les motifs $S = C - X = CH - N <$
($X = CH$ ou N),

par J. P. Pradère et H. Quiniou.

(8) Synthèses et réactions rétrodiéniques de composés furanniques,

par J. L. Ripoll.

A partir de 15 heures :

(9) Recristallisation hydrothermale des hydrates du fluorure ferrique. Caractérisation de $FeF_3 \cdot H_2O$,

par G. Férey, M. Leblanc, M. Passaret et R. de Pape.

(10) *Spectres de R.M.N. de systèmes de spins « quasi-symétriques »*,
par B. Lemarie et B. Braillon.

(11) *Propriétés catalytiques d'oxydes de tungstène non stœchiométriques*,
par G. Travert et D. Cornet.

(12) *Synthèse de diènes et triènes par réaction de métathèse*,
par C. P. Pinazzi, I. Guilmet et D. Reyx.

(13) *Détermination théorique de la structure du phényl-3 (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanal*,
par Y. N'Guessan et H. Quiniou.

(14) *Intermédiaires issus de l'addition du dichlorocétène sur le dicyclopentadiène*,
par J. B. Wiel et F. Rouessac.

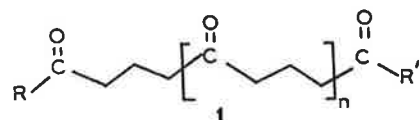
(15) *Une nouvelle synthèse totale du (\pm) épïcamphe*,
par C. Boust et P. Lriverend.

(16) *Synthèse de polymères porteurs de fonctions chloroformates*,
par C. P. Pinazzi, J. C. Rabadeux et A. Pleurdeau.

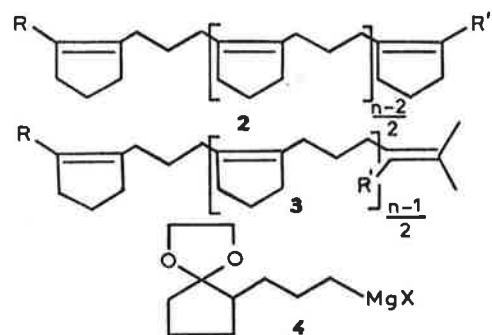
Résumés des communications

1. *Synthèse récurrente et étude en spectrométrie de masse de polycétones- δ* ,
par J. Ferard, R. Ropert, M. Keravec et P. F. Casals.

Aucune des nombreuses méthodes ordinairement préconisées pour accéder aux dicétones-1,5 n'étant applicables à la synthèse de polycétones-1,5, nous avons mis au point une synthèse générale et récurrente permettant d'obtenir avec de bons rendements les composés de type 1 à nombre quelconque, pair ou impair, de groupes carbonyle.



La synthèse est basée sur l'ozonation de polyènes de type 2 (conduisant à 1 avec n pair) ou de type 3 (conduisant à 1 avec n impair). Ces polyènes sont obtenus par action récurrente du magnésien 4 sur les cyclopentanones appropriées, suivie d'hydrolyse de l'acétal et de déshydratation de l'alcool tertiaire formé.



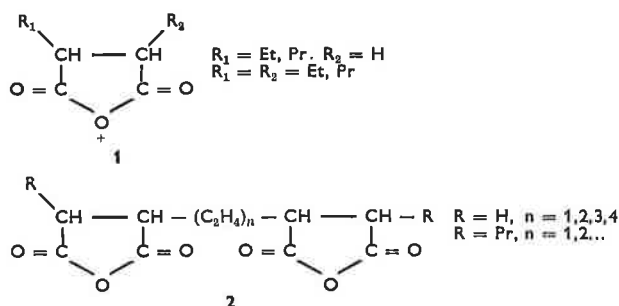
L'étude systématique en spectrométrie de masse des dicétones-1,5 n'ayant jamais été effectuée, contrairement aux autres classes de composés dicarboxylés, nous l'avons entreprise sur 20 représentants conjointement avec celle de polycétones de type 1

($n = 1, 2, 3$ et 4 ; $R = R' = \text{CH}_3$ ou C_3H_7 ; $R' = \text{CH}_3$, $R = \text{C}_3\text{H}_7$) et en parallèle avec une étude photochimique. Les diverses fragmentations classiques des cétones (réarrangement de Mac Lafferty, coupure en α de CO) ainsi qu'une fragmentation spécifique (coupure de la liaison α,β de CO) sont discutées.

(Laboratoire de physicochimie et photochimie organiques, Faculté des Sciences, Route de Laval, 72017 Le Mans Cédex)

2. *Synthèse de modèles de séquences de copolymères éthylène-anhydride maléique*,
par J. M. Bouvier et C. M. Bruneau.

Afin de pouvoir caractériser ultérieurement par R.M.N. la nature des séquences susceptibles d'être présentes dans un copolymère à basse teneur en anhydride maléique, nous avons été amenés à préparer divers modèles de séquences alternées et statistiques. Deux groupes de modèles peuvent être distingués en fonction du nombre de motifs anhydride succinique présents dans la séquence :

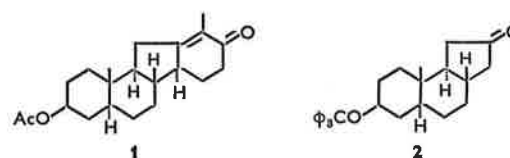


Trois voies différentes faisant appel à la synthèse malonique ou de type malonique ont été explorées. Elles conduisent à la formation de polyesters dont l'hydrolyse puis la déshydratation mènent aux anhydrides recherchés. Des conditions opératoires inhabituelles ont été mises au point. Très intéressantes quant à la facilité de mise en œuvre de la synthèse et aux rendements obtenus lorsqu'on les compare aux données anciennes de la littérature relatives aux composés du type 1. Ces conditions opératoires ont été mises à profit lors de la synthèse des composés nouveaux du type 2.

(Laboratoire de chimie et de physico-chimie organique et macromoléculaire, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., Faculté des Sciences, Route de Laval, 72017 Le Mans Cédex)

3. *Recherches sur la synthèse totale des C-nor D-homo stéroïdes*,
par M. Ragault et E. Brown.

Nous nous efforçons de réaliser la synthèse totale du composé C-nor D-homo stéroïde 1 décrit, selon une voie originale dans laquelle les cycles A, B, C et D seraient construits l'un après l'autre et dans cet ordre.



La synthèse de l'intermédiaire tricyclique 2 fait l'objet de la présente communication. Les différentes voies d'accès au composé 2 seront examinées.

(Laboratoire de synthèse organique, Centre Universitaire, Route de Laval, Le Mans)

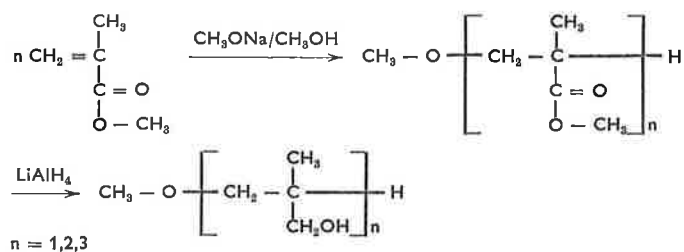
4. Synthèse radicalaire par l'eau oxygénée sous l'action de la chaleur, de l'acétate de polyvinyle hydroxytélechélique,
par C. P. Pinazzi, J. C. Lenain et J. C. Brosse.

Le peroxyde d'hydrogène se décompose sous l'action de la chaleur en radicaux hydroxyles, pouvant être utilisés comme agents d'amorçage d'un processus de polymérisation. Cette réaction, effectuée en présence de divers monomères, conduit à des polymères de faible masse à extrémités hydroxylées. Les modifications des paramètres réactionnels, et en particulier l'addition d'un alcool, permettent de faire varier les taux de conversion et les masses moléculaires moyennes en nombre des polymères obtenus. Ces variations sont de natures différentes selon que le polymère est soluble ou insoluble dans l'alcool. Le cas où le polymère est soluble dans l'alcool est étudié sur l'exemple de l'acétate de polyvinyle synthétisé en présence de méthanol. Cette réaction permet d'obtenir d'une part, des polymères liquides dont la masse varie de 1 000 à 3 000 environ, avec un taux de conversion pouvant atteindre 80 %, et d'autre part, des oligomères dont la masse moléculaire moyenne en nombre est voisine de 700, avec un faible taux de conversion. L'influence de divers paramètres, durée, température, proportion de méthanol, sur les taux de conversion et les masses moléculaires moyennes en nombre est décrite, ainsi que l'effet du milieu réactionnel sur les microstructures et la tacticité des polymères.

(Laboratoire de chimie organique macromoléculaire, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., Centre Universitaire, Route de Laval, 72000 Le Mans)

5. Uréthanes et polyuréthanes obtenus à partir de modèles de l'alcool polyméthylallylique,
par J. Uilly, H. Gueniffey et C. Pinazzi.

A partir des oligomères du méthacrylate de méthyle comportant 1, 2, 3 motifs, obtenus par amorçage anionique avec le méthylate de sodium dans le méthanol, nous avons synthétisé les alcools correspondants par réduction avec l'hydrure de lithium et d'aluminium :



Les uréthanes qui en dérivent ont été obtenus soit par action du cyanate de sodium en présence d'acide trifluoroacétique ou de gaz chlorhydrique, soit par action du phosgène et traitement par l'ammoniac. L'action des isocyanates permet des greffages par formation de liaisons uréthane. D'autre part, des copolymères hexaméthylène diisocyanate, méthoxyméthyl-2 diméthyl-2,4 pentane diol-1,5 ont été synthétisés.

(Laboratoire de chimie organique macromoléculaire, Route de Laval, 72000 Le Mans)

6. Utilisation, en synthèse, de sels d'aryl-2 méthylthio-4 benzothiazine-3,1 ylium,
par R. Callendret et M. Ebel.

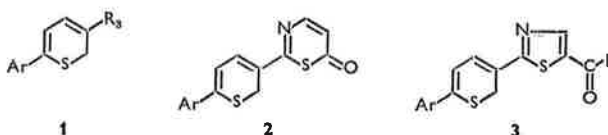
Les fluorosulfates d'aryl-2 méthylthio-4 benzothiazine-3,1 ylium, jusqu'ici connus, se sont révélés des réactifs très intéressants pour la synthèse de

dérivés des benzothiazines. Leur réaction sur divers composés à méthylène actif nous a permis d'obtenir de nouveaux types de structures pouvant comporter des interactions oxygène-soufre. En particulier, la mise en évidence des deux structures Z et E des aroylméthylène-4 4H-benzothiazines-3,1 dont seule la structure Z était connue jusqu'à présent, apporte une contribution intéressante à l'étude de ces interactions.

(Laboratoire des composés thioorganiques, E.R.A. 391, Caen)

7. Synthèse d'hétérocycles sulfurés et azotés par cyclisation en 1-4 sur les motifs $S = C - X = CH - N$ ($X = CH$ ou N),
par J. P. Pradère et H. Quiniou.

Nous relaterons la synthèse d'aryl-6 2H-thiopyranes 1 substitués en position 3 par un groupement cyano ou amido.



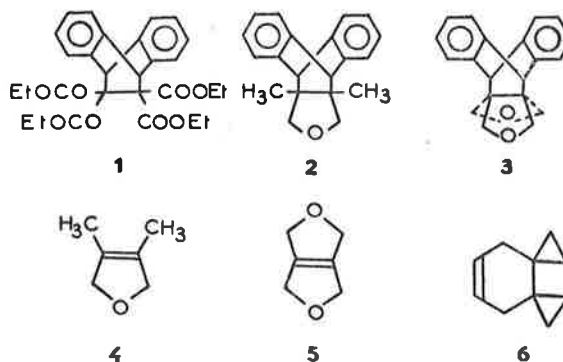
Nous décrivons la suite de réactions effectuées sur 1 conduisant notamment aux (aryl-6 2H-thiopyran-3)-2 6H-thiazine-1,3 ones-6 (thiones) 2 et aux acyl-5 (aryl-6 2H-thiopyran-3)-2 thiazoles 3. L'analyse spectrale de ces différents composés sera discutée.

(Laboratoire de chimie organique 2 de l'Université de Nantes)

8. Synthèses et réactions rétrodiéniques de composés furanniques,
par J. L. Ripoll.

La réaction de Diels-Alder entre l'éthylène-tétracarboxylate d'éthyle et l'anthracène conduit au produit d'addition 1 attendu. A partir de celui-ci on synthétise en particulier les composés furanniques 2 et 3 qui donnent de façon univoque et quantitative les dihydrofurannes 4 et 5 par réaction de rétro Diels-Alder à 550° sous 10^{-2} mm Hg.

Le comportement thermique du composé 6, adduit formel du butadiène au bicyclopropylidène, est également décrit.



(E.R.A. 391, Département de chimie, Université, 14032 Caen Cédex)

9. Recristallisation hydrothermale des hydrates du fluorure ferrique. Caractérisation de $\text{FeF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
par G. Ferey, M. Leblanc, M. Passaret et R. de Pape.

Le comportement du fluorure ferrique dans des conditions hydrothermales (380 °C, 1 000 bars) a été étudié en présence de divers solvants : l'eau, des solutions de fluorure d'ammonium, de bifluorure d'ammonium et d'acide fluorhydrique. En présence d'eau, la cristallisation de $\text{FeF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est observée. Son étude

radiocristallographique permet de déterminer son groupe d'espace ($P 6_3 22 D_6^2$) et l'étroite parenté du monohydrate avec les bronzes hexagonaux de tungstène.

L'utilisation de solutions 5 M de NH_4F ou de NH_4HF_2 aboutit à l'apparition de plaquettes de NH_4FeF_4 ($5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$). La nature des cristallisations observées dépend de la concentration lorsqu'on utilise des solutions d'acide fluorhydrique. En milieu HF 10 %, des cristaux du trihydrate du fluorure ferrique apparaissent. Pour des concentrations de 49 %, seul le fluorure anhydre est mis en évidence.

(Laboratoire de chimie du solide et de mesures physiques, Faculté des Sciences, Centre Universitaire du Mans)

10. Spectres de R.M.N. de systèmes de spins « quasi-symétriques », par B. Lemarie et B. Braillon.

Les spectres de certains systèmes de spins peuvent simuler presque exactement le spectre d'un système de spins de symétrie plus élevée, ce sont les spectres « trompeusement simples ». Nous proposons une méthode originale d'analyse des spectres de ce type en considérant les écarts entre le système de spins réel, dit « quasi-symétrique », et le système de spins plus symétrique qu'il simule, comme une perturbation. Un raisonnement général montre que, dans tous les cas pratiquement rencontrés jusqu'ici, cette perturbation n'introduit des corrections aux fréquences et aux intensités qu'au second ordre, les corrections du 1^{er} ordre étant nulles. La méthode itérative classique (programmes LAOCOON, SUPERMAN, etc...), est alors d'un emploi malcommode pour l'évaluation de ceux des paramètres du spectre (fréquences de LARMOR et constantes de couplage, ou leurs combinaisons linéaires) qui mesurent l'écart entre le système de spins réel et le système de spins plus symétrique qu'il simule. Pour pallier à cette difficulté de nouveaux programmes SUPERMAN ont été mis au point, qui tiennent compte des corrections du 2^e ordre aux fréquences, quand la correction du 1^{er} ordre est nulle. Comme avec les premiers programmes, seules les fréquences expérimentales des raies bien résolues du spectre sont utilisées pour calculer, par itérations successives, tous les paramètres dont le spectre dépend. L'emploi de ces nouveaux programmes est illustré par l'analyse des spectres de la diméthyl-4,4 butyrolactone et de la γ -butyrolactone.

(Laboratoire de spectroscopie moléculaire II, Caen)

11. Propriétés catalytiques d'oxydes de tungstène non stœchiométriques, par G. Travert et D. Cornet.

La réduction de WO_3 par l'hydrogène ou le tungstène métallique produit des sous-oxydes doués de propriétés catalytiques très intéressantes pour l'isomérisation des hydrocarbures. Nous avons pu caractériser deux états différents de réduction suivant la température de traitement sous flux d'hydrogène : a) un sous-oxyde peu réduit, de structure $W_{20}O_{58}$, capable d'isomériser les hexènes à 350 °C. La distribution des produits d'isomérisation est caractéristique d'un mécanisme acide ; b) un état de réduction beaucoup plus avancé, correspondant à un mélange de WO_2 et W. Ce catalyseur conserve le même pouvoir isomérisant vis-à-vis des oléfines ; en plus il provoque leur hydrogénation à une vitesse comparable à celle de l'isomérisation. Mais sa propriété la plus intéressante est d'isomériser les alcanes, en présence ou en l'absence d'hydrogène.

(Laboratoire de catalyse, Caen)

12. Synthèse de diènes et triènes par réaction de métathèse,

par C. P. Pinazzi, I. Guilmet et D. Reyx.

La métathèse est une réaction catalytique qui autorise la trans-alkylidénation des alcènes selon le schéma :



Les catalyseurs utilisés résultent de la combinaison de sels de métaux de transition avec des composés organométalliques, un alcool étant quelquefois associé à ce complexe.

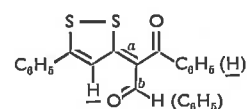
Nous avons envisagé les possibilités d'utilisation de cette réaction pour la réalisation de composés diéniques et triéniques à partir de cyclooctadiène-1,5 et d'alcènes linéaires. Ainsi, la métathèse entre le cyclooctadiène-1,5 et l'octène-4 a permis d'accéder en une seule étape au mélange dodécadiène-4,8/hexadécatriène-4, 8, 12 et eicosatétraène-4, 8, 12, 16, modèles des 1,4-polybutadiènes à deux, trois et quatre unités monomères. Une étude des conditions opératoires autorisant la formation préférentielle du dodécadiène-4,8 a été réalisée. De même la réaction de métathèse entre le cyclooctadiène-1,5 et le méthyl-4 octène-4 a permis d'accéder à des diènes et triènes qui sont des modèles polyisopréniques. Chacun des constituants des mélanges obtenus peuvent être isolés par distillation ou par chromatographie préparative.

Nous avons étendu l'emploi de cette réaction à la synthèse de composés ω, ω' -biphényle, en faisant réagir le cyclooctadiène-1,5 avec le diphényl-1,6 hexène-3. Au cours de ce travail, les conditions opératoires favorisant la réaction de métathèse au détriment des réactions parasites de polymérisation et d'alkylation du solvant aromatique ont pu être déterminées. De la même manière, des composés divinylques ont pu être synthétisés par métathèse entre le cyclooctadiène-1,5 et l'hexadiène-1,5.

(Laboratoire de chimie organique et macromoléculaire, Centre Universitaire, Route de Laval, 72000 Le Mans)

13. Détermination théorique de la structure du phényl-3 (phényl-5 dithiole-1,2 ylidène-3)-2 oxo-3 propanal,

par Y. N'Guessan et H. Quiniou.



Le spectre de RMN du composé ci-dessus présente quatre signaux pour les hydrogènes soulignés. Il n'est pas aisé de déterminer si le phénomène provient d'une rotation autour de la double liaison a, d'une rotation autour de la simple liaison b ou bien s'il s'agit de deux isomères. Des calculs CNDO/2 effectués sur cette molécule font pencher pour la dernière hypothèse.

(Laboratoire de chimie organique 2 de l'Université de Nantes)

14. Intermédiaires issus de l'addition du dichlorocétène sur le dicyclopentadiène,

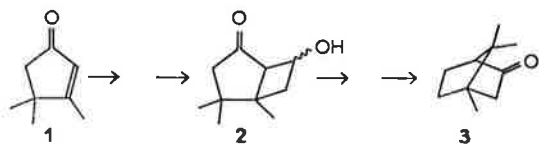
par J. B. Wiel et F. Rouessac.

On développe une voie de synthèse visant à aboutir à certains produits naturels au moyen d'intermédiaires telle la (carbométhoxy-6 cis-hexène-2 yle)-4 endo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décadiène-3,8 one-5, obtenue en 5 étapes au départ du dicyclopentadiène.

(Laboratoire de synthèse organique, Faculté des Sciences, Centre Universitaire du Mans, 72017 Le Mans)

15. *Une nouvelle synthèse totale du (±) épïcàmphre, par C. Boust et P. Leriverend.*

La triméthyl-3,4,4 cyclopentène-2 one **1** est le produit de départ d'une synthèse de l'épïcàmphre **3** en douze étapes. Le cétole **2**, obtenu par une suite de réactions dont la première et la principale est la photoaddition de **1** avec une oléfine appropriée, constitue la clé de cette synthèse. En effet, ce cétole, par rétroaldolisation, conduit à la triméthyl-3,3,4(oxo-2 éthyl)-4 cyclopentanone qui, après quelques modifications fonctionnelles, permet d'obtenir le (±) épïcàmphre.



(Laboratoire de synthèse organique, Département de chimie de l'Université de Caen)

16. *Synthèse de polymères porteurs de fonctions chloroformiates, par C. Pinazzi, J. C. Rabadeux et A. Pleurdeau.*

L'action du phosgène sur des alcools conduit à des fonctions chloroformiates — OCOCl intéressantes par leur réactivité en tant qu'intermédiaires de synthèse. Cette réaction a été appliquée à des polyols dérivés de polyalcadiènes par réaction couplée d'hydroboration-oxydation.

En milieu aprotique et en présence d'un important excès de phosgène, la modification des fonctions hydroxyles du polymère initial est pratiquement totale. Suivant la microstructure du polyalcadiène de départ (1,4; 1,2 ou 3,4) les unités monomères modifiées au second degré possèdent la structure suivante :



Étant donné la sélectivité des réactions envisagées, le polymère résultant peut être soumis à des modifications ultérieures mettant en jeu la réactivité des fonctions chloroformiates vis-à-vis d'autres types de composés fonctionnels tels que les amines et les alcools, et permettant la fixation en chaîne latérale de squelettes convenablement choisis par l'intermédiaire de liaisons uréthanes et carbonates.

(Laboratoire de chimie organique macromoléculaire, Centre Universitaire du Mans, route de Laval, 72 Le Mans)

Communiqués S.C.F.

Assemblée générale annuelle Nancy, 29, 30, 31 mai 1974

L'Assemblée Générale de notre Société se tiendra cette année à Nancy dans les locaux du Centre Scientifique de Nancy-Vandœuvre.

Le programme général est le suivant :

Mercredi 29 mai

9 h 30, Assemblée Générale.
Allocution de M. le Recteur Pastour, Recteur de l'Académie de Nancy-Metz.

Rapport moral du Président.
Approbation des comptes de l'exercice 1973.
Remise des prix aux lauréats de la S.C.F.
11 heures, Conférence.

14 h 15, Communications.
15 h 30, Conférence de la Division de chimie analytique par M. Chovin.
16 h 45, Conférence de la Division de l'enseignement de la chimie par M. Lagarrigue.

18 heures, Réception offerte par M. le Recteur dans la Salle d'Honneur de l'Université, Cours Léopold.

Jeudi 30 mai

9 heures, Communications.
11 heures, Conférence plénière de M. Fischer, Prix Nobel.

14 h 15, Communications.
15 h 30, Conférence de la Division de chimie minérale par M. Guillemin.
16 h 45, Conférence de la Division de chimie minérale par M. Neil Bartlett.

19 h 30, Réception.

20 h 15, Banquet à l'hôtel de Ville de Nancy, Place Stanislas.

Vendredi 31 mai

9 heures, Communications.
11 heures, Conférence de la Division de chimie organique par M. J.-P. Collmann.

14 h 15, Communications.

Division de chimie analytique

Électrodes spécifiques et membranes liquides

La Journée de conférences et de communications sur les propriétés fondamentales et les applications récentes des électrodes spécifiques à membranes et des membranes liquides, initialement prévue pour le mois de mai 1974, a été fixée définitivement au vendredi 13 septembre 1974 à Clermont-Ferrand. Pour tous renseignements, s'adresser à M. R. Gaboriaud, Physicochimie des solutions, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cédex 05.

Groupe de thermodynamique expérimentale

Le Groupe italien « Thermodynamique des Complexes (G.T.C.) » qui dépend de l'Association Italienne de Chimie Inorganique, organise une École internationale d'été sur les constantes de stabilité des complexes. Cette École se tiendra du 10 au 15 juin 1974 à Bivigliano, situé à 20 km au nord de Florence. Le Groupe de thermodynamique expérimentale a pris en charge l'organisation de la journée consacrée aux méthodes de détermination calorimétrique de ces constantes. Le programme porte sur les thèmes suivants : *problèmes expérimentaux liés à la détermination des constantes de stabilité, méthodes graphiques, programmes de calcul, études calorimétriques, interactions dans les solutions électrolytiques, stabilité des complexes métalliques en solution, systèmes biologiques.*

Les conférenciers suivants ont, jusqu'ici, donné leur accord : S. Ahrland (Lund), G. Biedermann (Stockholm), P. Clechet (Lyon), G. Schwarzenbach (Zurich), H. Tachoire (Marseille), A. Vacca (Florence), D. R. Williams (Saint-Andrews).

Le nombre des participants est limité. Les renseignements peuvent être pris auprès du Professeur P. Paoletti, Istituto di Chimica Generale, Via I. Nardi, 39, 50132 Firenze (Italie).

Euroanalysis II

La seconde Conférence européenne de chimie analytique, organisée par la Fédération des Sociétés chimiques européennes, se tiendra du 25 au 30 août 1975, à l'Université Technique de Budapest. Elle traitera de tous les aspects de la chimie analytique. Les résumés des communications, rédigés en anglais (25-30 lignes), doivent être envoyés au Comité de lecture avant le 1^{er} octobre 1974.

Le Secrétariat de la S.C.F. peut envoyer, sur demande, la première circulaire concernant cette conférence. Pour toute correspondance : Euroanalysis II, Hungarian Chemical Society, H - 1368 Budapest, P.O.B. 240.

Division de chimie organique

Groupe de photochimie

Le Groupe de photochimie se réunira le samedi 11 mai 1974 de 9 à 18 heures à l'École de Physique et de Chimie de Paris, 10, rue Vauquelin, Paris (5^e).

Les chercheurs désireux d'y présenter une communication sont priés d'adresser avant le 20 avril prochain une fiche indiquant le titre et les auteurs, avec un bref résumé, à M. Pierre Courtot, Université de Bretagne Occidentale, Laboratoire de photochimie organique, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cédex.

Journées de chimie organique d'Orsay 1974

Les Journées de chimie organique 1974 se tiendront dans les locaux de l'Université de Paris-Sud à Orsay le mercredi 18, le jeudi 19 et le vendredi 20 septembre. Elles seront précédées par une séance solennelle consacrée à la commémoration du centenaire de la théorie du carbone asymétrique et en particulier de l'apport de Le Bel, séance qui aura lieu le mardi 17 septembre après-midi à la Maison de la Chimie, à Paris.

Six conférences, des exposés de travaux sur les thèmes : *radicaux et chimie organique biologique* et des séances de communications sont prévus pour les journées du 18, 19 et 20 septembre.

Les communications seront groupées par thèmes afin de faciliter les contacts et discussions entre chercheurs d'une même spécialité. Les thèmes suivants sont proposés : *chimie organique théorique, chimie organique physique, mécanisme de réactions, synthèse générale, radicaux organométalliques, stéréochimie, produits naturels, chimie organique biologique, photochimie et chimie macromoléculaire.*

Les auteurs de communications sont priés d'indiquer sur la fiche du résumé à quel thème se rapporte, selon eux, le sujet du travail présenté.

Il est souhaitable que seuls des résultats originaux soient présentés et que lorsqu'un même laboratoire soumet plusieurs communications, un ordre de préséance soit proposé.

La durée des communications sera de l'ordre de 20 minutes, discussion comprise. Les textes (titre et résumé suffisamment explicites de 20 lignes dactylographiées) devront parvenir à M. J. C. Depezay, Secrétariat de la Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, avant le vendredi 21 juin, *délai de rigueur* et figurer sur des formulaires spéciaux disponibles au

Secrétariat de la Société Chimique de France et aux Bureaux des Sections régionales. Un accusé de réception sera envoyé pour chaque demande, dans la seconde quinzaine de Juillet. Vous trouverez dans les prochains numéros de l'Actualité chimique les informations complémentaires et détails de l'organisation, ainsi que la fiche d'inscription à cette manifestation.

Division de chimie physique et minérale

Journées sur l'état solide des 26 et 27 septembre 1974

Deux journées consacrées à l'étude structurale de l'état solide auront lieu le jeudi 26 et le vendredi 27 septembre, à l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris (5^e).

Les personnes désirant présenter une communication sont priées d'en envoyer le résumé avant le 15 mai à M. P. Besançon, Secrétaire de la Division, Laboratoire de chimie minérale, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, 75006 Paris.

Nouveaux Membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Angleraud René (MM. Michel et Pannetier).
Auvray Pierre (MM. Michel et Pannetier).
Barreau (MM. Michel et Pannetier).
Baudet Jacques (MM. Michel et Pannetier).
Baudinière (MM. Michel et Pannetier).
Baudoin Michel (MM. Michel et Pannetier).
Mme Bejannin Catherine (MM. Rumpf et Blouri).
MM. Beraud (MM. Michel et Pannetier).
Bessault (MM. Michel et Pannetier).
Boisselier Alain, docteur en chimie (MM. Dupont et Destriau).
Bourzat (MM. Michel et Pannetier).
Mme Boutamine Nelly, assistant (MM. Robramax et Beljean).
M. Bouvier-Cavoret René (MM. Lamotte et Porthault).
Mme Brière Roselyne (MM. Michel et Pannetier).
MM. Brun André (MM. Michel et Pannetier).
Capai (MM. Michel et Pannetier).
Caullet Philippe, chercheur (MM. R. Wey et J. L. Guth).
Causse Jacques (MM. Michel et Pannetier).
Mlle Chiron Angèle, ingénieur (MM. Pascard et Guilhem).
Mme Courtier Mireille (MM. Michel et Pannetier).
Mlle Croissandeau Marie-Christine, maître ès sciences (MM. Pinazzi et Fernandez).
MM. Cucumel Bernard-Paul, ingénieur chimiste (M. Lonchambon et Mlle Bretelle).
Cueille Georges (MM. Michel et Pannetier).
Cussac Max, maître-assistant (MM. Boucherle et Luu Duc).
Da Silva Jean-Claude, docteur 3^e cycle (MM. Maréchal et Collignon).
Defoin Albert, attaché de recherches C.N.R.S. (MM. Rigaudy et Nguyen Kim Cuong).
Delahaye Jean (MM. Michel et Pannetier).
Dion Christian, maître-assistant (MM. Tridot et Perrot).
Do Phuoc Hien, attaché de recherches C.N.R.S. (MM. Saint-Ruf et Coïc).
Drumare, ingénieur (MM. Michel et Pannetier).
El Borai Mohamed, assistant (MM. Fournari et Guillard).
Mlle Flad Geneviève, ingénieur (MM. Chovin et Sabourin).
MM. Fort (MM. Michel et Pannetier).
Fouché Jean (MM. Michel et Pannetier).
Freslon Guy, étudiant (M. Lepage et Mme Lepage).

Galusser Fernand (MM. Michel et Pannetier).
 Genin René (MM. Paris et Scharff).
 Goudard Michel, chimiste (M. Chopin et Mlle Chadenson).
 Hubert Yves, étudiant 3^e cycle (MM. Wey et Guth).
 Kedinger Jean-Paul, docteur en chimie (Mme Brini et M. Pousse).
 Kerny Philippe (MM. Michel et Pannetier).
 Kowal (MM. Michel et Pannetier).
 Mlle Lafrasse Marie-Claude (MM. Michel et Pannetier).
 MM. Léandri Gilbert, assistant (MM. Bertrand et Monti).
 Le Borgne Guy (MM. Bosvy et Cariou).
 Locatelli Jean-Louis (MM. Michel et Pannetier).
 Maletras Charles (MM. Morel et Paulmier).
 Mathieu René, attaché de recherches (MM. Laurent et Poilblanc).
 Mauguen Jean-Michel (MM. Kergoat et Guerchais).
 Mège Bernard (MM. Rambaud et Cheminat).
 de Mendoza Javier, maître assistant (MM. Melendez et Granados).
 Millet Claude (MM. Michel et Pannetier).
 Molaş Christian (MM. Michel et Pannetier).
 Moreau (MM. Michel et Pannetier).
 Nyffenegger Louis, ingénieur (MM. Vessière et Garry).
 Outurquin Francis, docteur 3^e cycle (MM. Morel et Paulmier).
 Paltz (MM. Michel et Pannetier).
 Parsy (MM. Michel et Pannetier).
 Pegon Yves, maître-assistant (MM. Badinand et Quincy).
 Pelini Nicolas, étudiant (MM. Antonik et Déchaux).
 Mme Perlat Marie-Claude (MM. Rigaudy et Nguyen Kim Cuong).
 M. Riche Claude, docteur ès sciences (Mme Pascard et M. Guilhem).
 Mme Rieu Georgette (MM. Michel et Pannetier).
 MM. Roger Pierre, ingénieur (MM. Malem et Rémond).
 Samat André, docteur 3^e cycle (MM. Metzger et Guglielmetti).
 Mlles Scotte Anny-Claude, chimiste (MM. Chaigneau et Badoz).
 Scrépel Marie, docteur en chimie (MM. Guerin et d'Yvoire).
 M. Seignole (MM. Michel et Pannetier).
 Mme Sibille Soline, maître assistant (MM. Buvet et Périchon).
 MM. Tartar André, assistant (MM. Cuingnet et Marcincal).
 Taurand (MM. Michel et Pannetier).
 Texier André, docteur en pharmacie (MM. Rouzaud et Giral).
 Turin Michel (MM. Michel et Pannetier).
 Vacheret (MM. Michel et Pannetier).
 Viaud Pierre (MM. Michel et Pannetier).
 Mme Wartelle (MM. Michel et Pannetier).

Plis cachetés

La Société a enregistré les plis cachetés suivants :

Mlle Yanagida, M. Gansser, le 12 avril 1973, sous le n° 1837.
 MM. Chabrier, Nguyen Thanh Thuong et Nguyen Hoang Phuong, le 29 juin 1973, sous le n° 1838.
 Mme Sarda, Mlle Grouiller et M. Pacheco, le 2 juillet 1973, sous le n° 1839.
 MM. Caubère et Laloz, le 13 juillet 1973, sous le n° 1840.
 MM. Caubère, Guillaumet et Mourad, le 13 juillet 1973, sous le n° 1841.
 MM. Gross et Peter, le 11 juillet 1973, sous le n° 1842.
 M. Gourdenne, le 17 juillet 1973, sous le n° 1843.
 M. Redel, le 3 août 1973, sous le n° 1844.
 M. Caubère, le 27 septembre 1973, sous le n° 1845.
 MM. Lepoutre et de Backer, le 4 octobre 1973, sous le n° 1846.
 M. Redel, le 17 octobre 1973, sous le n° 1847.

Mlles Olivier, Morier, MM. Pacheco, Yavordios et Koeberle, le 22 octobre 1973, sous le n° 1848.
 Mlles Olivier, Morier, MM. Pacheco, Yavordios et Koeberle, le 22 octobre 1973, sous le n° 1851.
 MM. Caubère et Laloz, le 26 octobre 1973, sous le n° 1852.
 Mlle Morier, MM. Pacheco, Koeberle, Yavordios, le 5 novembre 1973, sous le n° 1853.
 M. Borel, le 20 novembre 1973, sous le n° 1854.
 M. Marchon, le 11 décembre 1973, sous le n° 1855.
 M. Rüll, le 26 janvier 1974, sous le n° 1856.
 Mme Bauer, M. Rosset, le 31 janvier 1974, sous le n° 1857.

M. Castro demande l'ouverture du pli cacheté n° 1824, déposé à la Société Chimique de France le 17 janvier 1973. L'intitulé est : *L'hexafluorophosphate d'azido-trisdiméthylamino-phosphonium, un excellent réactif de couplage peptidique.*

MM. Auvray et Lamotte demandent l'ouverture du pli cacheté n° 1774, déposé à la Société Chimique de France le 24 novembre 1971. L'intitulé est : *Chromatographie sur couches minces des acides dithiophosphoriques et de leurs sels de zinc.*

Nécrologie

MM. Amy Lucien, Membre depuis 1927.
 Bion Léon, Membre depuis 1961.
 Chapas Georges, Membre depuis 1923.
 Gilbert Jacques, Membre depuis 1951.
 Kasanski Boris, Membre depuis 1958.
 Souchay Pierre, ancien Vice-Président, ancien Président de la Division de chimie physique et de chimie minérale, Membre du Conseil de la S.C.F., Membre depuis 1939.

Compte rendu des séances des Sections régionales.

Section de Dijon

Réunion du samedi 24 novembre 1973

Présidence : E. Cerutti.

Au cours de cette réunion qui a eu lieu à la Faculté des Sciences de La Bouloie, à Besançon, les communications suivantes ont été présentées :

Quelques essais préliminaires à l'étude du système : $UO_3 \cdot O \cdot 8 H_2O - KCl - H_2O$, par MM. D. Dothée et M. Camelot.

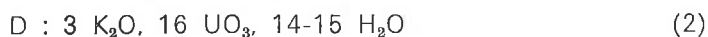
En cherchant à obtenir des chloro-uranates VI de potassium, nous avons été amenés à étudier le système : $UO_3 \cdot O \cdot 8 H_2O - KCl - H_2O$. $UO_3 \cdot O \cdot 8 H_2O$ est une variété de monohydrate du trioxyde d'uranium : c'est un composé bien cristallisé qui remplace avantageusement les trioxydes d'uranium amorphe ou cristallisés peu commodes à mettre en œuvre. Expérimentalement, des mélanges de monohydrate, de chlorure de potassium et d'eau, sont chauffés à 200 °C, en tube scellé, jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint. Il apparaît nettement quatre domaines de compositions initiales pour chacun desquels on obtient un type de produit particulier caractérisé par son spectre de diffraction aux rayons X. Schématiquement, lorsque le rapport U/K est

inférieur à 1, on rencontre successivement, au fur et à mesure que la teneur en eau augmente, des produits que nous avons appelés A, C et D. Lorsque le rapport U/K est supérieur à 1, on obtient le produit D pour les plus faibles teneurs en uranium, et un nouveau produit appelé B pour des teneurs en uranium plus importantes.

Le produit A semble être un mélange renfermant le dichloro-uranate VI de potassium, $K_2UO_3Cl_2$, préparé par Lucas [1].

Nous avons tenté d'isoler à l'état pur les produits B, C et D en vue de la détermination de leur composition chimique. Dans ce but, nous nous sommes limités pour l'instant au lavage de ces produits par l'eau.

Le lavage de C et D conduit à l'élimination d'une proportion importante de chlorures sans qu'il y ait de modification décelable du spectre de diffraction aux rayons X; on obtient en fin d'opération des produits ayant les compositions suivantes :



Par contre, le lavage du produit B conduit à une hydrolyse importante, avec modification complète du spectre R.X. du produit initial; le produit final a la composition suivante :



Le produit de décomposition de B par l'eau semble donc être un hydrate de l'hepta-uranate VI de potassium : $K_2U_7O_{22} \cdot mH_2O$. Ce composé est signalé dans la littérature [2, 3]. D'autre part, l'uranate $K_2U_7O_{22}$ a été préparé et a fait l'objet d'une détermination de structure [4].

En conclusion, le problème de l'isolement des produits A, B, C et D reste posé. Au vu de ces résultats d'analyse, nous sommes amenés à penser que certains de ces produits sont probablement des phases ayant un domaine d'existence étendu.

Il semble, en particulier, que ce soit le cas pour le produit C pour lequel le spectre R.X. reste inchangé alors que la composition varie de façon importante : ainsi, la composition (1) serait une composition particulière liée au mode de lavage. La connaissance de la composition des solutions en équilibre avec les produits doit nous permettre de résoudre cet important problème.

Bibliographie

- [1] J. Lucas, *Thèse*, Rennes, 1964.
- [2] R. Flatt et W. Hess, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, t, 1460.
- [3] W. Hess, *Thèse*, Paris, 1936.
- [4] Kovba L. M., *Zh Strukt. Khim.*, 1972, 13 (2), 256-259.

(Laboratoire de chimie physique de la Faculté des Sciences et des Techniques de Besançon)

Cryoscopie dans un solvant organique. Influence de l'eau résiduelle,
par J.-L. Janier-Dubry et C. Devin.

Malgré la présence de traces d'eau résiduelles dans le nitrobenzène, des mesures cryoscopiques sont possibles avec une bonne précision si la teneur en eau de ce solvant est déterminée.

Les résultats doivent porter sur plusieurs mesures à des concentrations différentes; cela permet de repérer, par extrapolation, la température de cristallisation du solvant parfaitement anhydre, température qui ne peut être déterminée expérimentalement.

Enfin, la loi de Raoult doit être appliquée sous la forme $\Delta T = K \sum Ni$, $\sum Ni$ représentant la somme des fractions molaires de tous les composés présents dans la solution nitrobenzénique (soluté étudié et eau).

(Laboratoire de chimie générale 1^{er} Cycle de la Faculté des Sciences et des Techniques de Besançon)

Structure de $As_2O_3 \cdot SO_3$.

par MM. R. Mercier, F. Theobald et J.-L. Bernard.

Nous avons synthétisé deux variétés allotropiques du composé $As_2O_3 \cdot SO_3$; l'une d'entre elles peut être obtenue sous forme de monocristaux à partir de solutions de As_2O_3 dans l'acide sulfurique (85-98 %).

La maille de celle-ci est orthorhombique : $a = 4,655 \text{ \AA}$, $b = 11,54 \text{ \AA}$, $c = 4,795 \text{ \AA}$.

Le groupe spatial est $P2_12_12$.

La structure a été déterminée à partir des intensités de 207 taches collectées à partir de clichés de Weissenberg.

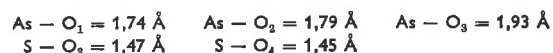
La reliabilité finale, sans faire aucune correction d'absorption, est de 0,13. La structure est constituée de feuillets qui se déduisent les uns des autres par une

translation du vecteur \vec{c} . Chaque feuillet est composé de chaînes de pyramides AsO_3 qui échangent un sommet;

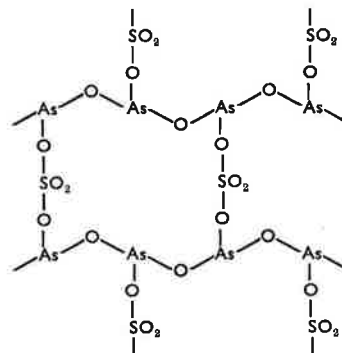
ces chaînes sont reliées entre elles par des groupes SO_2

de telle manière qu'il existe des groupements SO_4 presque tétraédriques, l'atome de soufre occupant un site de symétrie C_2 .

Les distances interatomiques sont les suivantes :



On peut également considérer cette structure comme étant constituée par des chaînes $(AsO)_n$ reliées par des groupements SO_4 comme le schéma ci-dessous :



L'étude du spectre de diffusion Raman permet de montrer l'analogie existant entre cette structure et celle de la claudétite (As_2O_3 monoclinique) constituée par des feuillets formés par des enchaînements de pyramides AsO_3 .

Par ailleurs, $As_2O_3 \cdot SO_3$ peut être considéré comme un sulfate covalent caractérisé par deux raies correspondant aux vibrations de valence des groupes

SO_2 et situées à 1130 et 1315 cm^{-1} .

(Laboratoire de chimie physique de la Faculté des Sciences et des Techniques de Besançon)

Préparation d'halogénures doubles de cadmium et d'ammoniums substitués,
par M. A. Daoud.

Les halogénures de cadmium peuvent former, avec les halogénures d'ammoniums substitués, de nombreux sels doubles, presque tous inédits. Ils sont en général obtenus cristallisés par des méthodes de préparation voisines de

celles utilisées pour les chlorures doubles correspondants de cuivre (1). Parmi tous ceux qu'il apparaît possible de préparer, seuls jusqu'ici ont été caractérisés les composés suivants :

$[(C_nH_{2n+1}NH_2)_2CdX_4]$	pour	$1 \leq n \leq 15$	avec	$X = Cl, Br \text{ et } I$
$[C_5H_9(CH_2)_nNH_2]_2CdX_4$	pour	$0 \leq n \leq 4$	avec	$X = Cl, Br \text{ et } I$
$[(CH_3)_2CH(CH_2)_nNH_2]_2CdX_4$	pour	$0 \leq n \leq 2$	avec	$X = Cl$
$[(C_nH_{2n+1})_2NH]_2CdX_4$	pour	$n = 1, 2 \text{ et } 4$	avec	$X = Cl, Br \text{ et } I$
$[(C_nH_{2n+1})_3NH]_2CdX_4$	pour	$n = 1 \text{ et } 2$	avec	$X = Cl \text{ et } Br$
		$n = 1, 2 \text{ et } 3$	avec	$X = I$
$[NH_2(CH_2)_nNH_2]_2CdX_4$	pour	$n = 2$	avec	$Cl, Br \text{ et } I$
		$n = 3$	avec	$X = Cl$
$[(NH_2CH_2CH_2)_2NH_2X]CdX_4$	avec	$X = Cl, Br \text{ et } I$		

(1) H. Remy et G. Laves, *Ber.*, 1933, 66, 401.

(Institut de Recherches Scientifiques et Techniques, Carthage, Tunis)

Les sulfates doubles $M^I_3M^{III}(SO_4)_2$,
 $M^I = Na, Ag, K, Rb, Cs, Tl, NH_4$,
 $M^{III} = Al, Ga, In, Tl, V, Cr, Fe, Sc, Rh$,
 par MM. R. Perret * et P. Couchot **.

La plupart des sulfates doubles $M^I_3M^{III}(SO_4)_2$ ne sont connus que depuis peu; pourtant, ils se préparent aisément par synthèse thermique directe en chauffant des mélanges de leurs constituants solides pulvérisés à des températures convenables.

A la température ambiante, ces composés se présentent sous deux formes :

a) pour $M^I = Na, Ag, K, Rb, Cs$, ils possèdent une maille rhomboédrique et aucune autre forme n'a été caractérisée; l'angle α reste compris entre 107 et 111°;
 b) pour $M^I = Tl$ et NH_4 , certains ont une maille rhomboédrique de même type; les autres présentent une forme basse température susceptible de se transformer de manière réversible en une forme haute température rhomboédrique ($M^{III} = In, V, Tl, Fe, Sc$) (1). Ces composés possèdent tous au moins une forme rhomboédrique qui semble caractéristique de tous les membres de cette famille et qui ne semble pas avoir été signalée dans d'autres familles de sels doubles à anions tétraédriques de même formule chimique globale $M_3M'(XY_4)_2$.

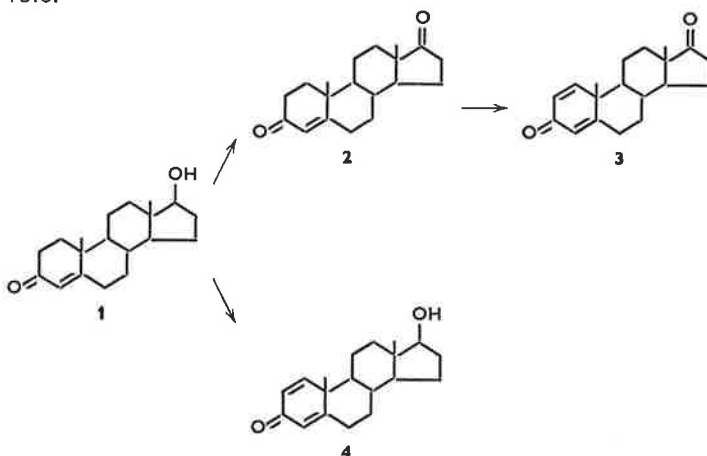
(1) J. Tudo et al., *Bull. Soc. Chim.*, 1971, p. 3922; *C.R. Acad. Sc.*, 1973, 276C, 347.

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

Les premières étapes de la dégradation microbiologique de la testostérone,
 par MM. Y. Michel-Briand et L. Bardou.

Pseudomonas testosteroni peut croître sur un milieu avec la testostérone 1 (hydroxy-17 β -androstène-4, one-3) comme seule source de carbone. Une culture en phase de croissance exponentielle de cette bactérie, mise en présence de testostérone 1 (0,35 mM) transforme précocément (dans les 3 heures) ce stérol en androstène-4 dione-3,17 2 et hydroxy-17 β -androstadiène-1,4, one-3 4 (composés identifiés par chromatographie sur couche mince de Kieselgel HF 254 + 366 et dosés par chromatographie en phase gazeuse, appareil Packard 7000, colonne de 6 pieds QF1 2 % avec *gas chrom Q* 80-100 mesh). Cette activité est due à la présence d'enzymes constitutives. Lorsque la croissance de la culture a atteint la phase stationnaire, l'androstadiène-1,4, dione-3,17 3 apparaît et le dérivé 4 est produit en plus grande quantité, alors que les composés 1 et 2 disparaissent. C'est

au cours de cette période que les enzymes induites sont synthétisées à un taux 100 à 150 fois plus important. L'une d'elles, la 3-(17- β)-hydroxystéroïde : NAD oxydoréductase intervient directement dans le métabolisme de la testostérone, alors qu'une autre, la 3 α -hydroxystéroïde : NAD oxydoréductase n'a aucun rôle.

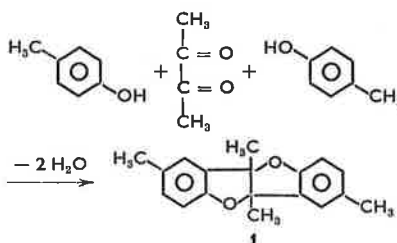


Nos résultats obtenus dans des conditions expérimentales particulières (au cours d'un phénomène de répression catabolique) (Y. Michel-Briand et J. Roux, *Ann. Inst. Pasteur*, 1969, 116, 448) permettent de mettre en évidence que — bioconversion de la testostérone par des enzymes constitutives préexistant dans la bactérie — induction d'enzymes accélérant cette bioconversion, ne sont pas deux phénomènes nécessairement liés.

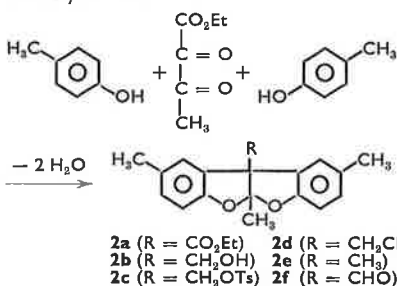
(Laboratoire de bactériologie-virologie, U.R.B.E.M., Faculté de Médecine et de Pharmacie, 25030 Besançon Cédex)
 (Laboratoire de biochimie, Faculté de Médecine, 29779 Brest Cédex)

Recherches sur les benzofurobenzofurannes,
 par MM. M. Ramah et B. Laude.

Selon Sisido et coll. (1), la condensation du diacétyl avec deux molécules de paracrésol conduit au tétraméthyl-3,4b,8,9b dihydro-4b,9b benzofuro[3,2-b]benzofuranne 1



Dans un travail antérieur l'un d'entre nous (2) a montré que la condensation du paracrésol avec le butanedioneoate d'éthyle permet d'obtenir le triméthyl-2,5a,9 dihydro-5a,10b benzofuro[2,3-b]benzofuranne carboxylate-10b d'éthyle 2a



Plusieurs méthodes schématisées ci-après ont été mises en œuvre pour transformer le reste carboxylate d'éthyle

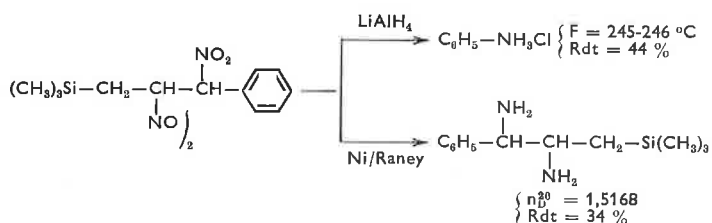
par rapport au phénomène d'adsorption des dinitro-2,4 phénylhydrazones sur la silice, et que la séparation s'avère la meilleure dans la zone où l'humidité relative est faible c'est-à-dire dans la région où l'adsorption joue un rôle prédominant.

(Laboratoire de chimie pharmaceutique, U.E.R. Bio-Médicale, Faculté de Médecine et de Pharmacie de Besançon)

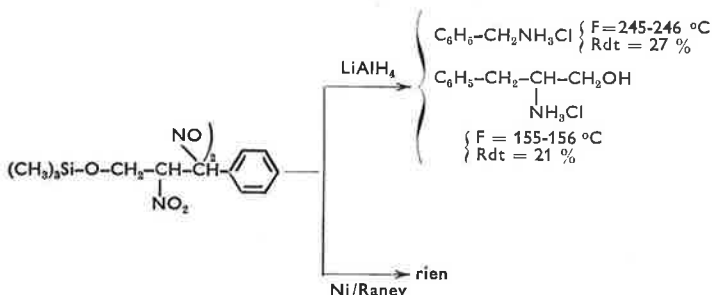
Réduction des pseudonitrosites de quelques silanes à chaîne éthylénique, par MM. H. Jolibois, A. Doucet et R. Perrot.

La réduction des pseudonitrosites en amines peut être un moyen de déterminer la structure de ces composés d'addition, le groupement NH_2 correspondant au groupement NO_2 initial. Elle constitue aussi une des voies d'accès aux monoamines et aux diamines. Nous exposons ici les résultats de réductions effectuées, soit catalytiquement par le nickel de Raney, soit par l'alanate de lithium, de trois pseudonitrosites dérivés de silanes à chaîne éthylénique.

a) Pseudonitrosite du cinnamyltriméthylsilane

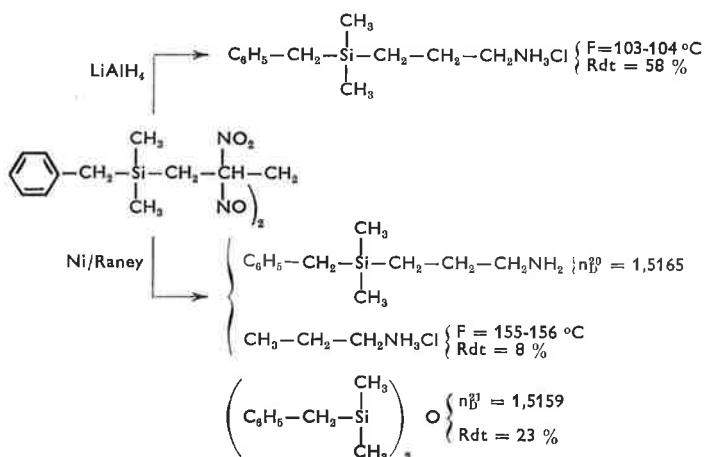


b) Pseudonitrosite du cinnamyloxytriméthylsilane



Nous avons attribué au pseudonitrosite la structure indiquée en s'appuyant sur l'obtention de l'amino-2 phényl-3 propanol isolé sous forme de chlorhydrate. Dans ce produit de coupure le groupement NH_2 correspond au groupement NO_2 .

c) Pseudonitrosite de l'allylbenzyltriméthylsilane



Le tétraméthylbibenzylsiloxane, composé cité dans la littérature, mais jamais isolé, a été préparé en

hydrolysant par HCl 2N le benzyltriméthylchlorosilane ($\text{Rdt} = 65 \% ; n_D^{20} = 1,5153$).

L'obtention du benzyltriméthylsilyl-1 amino-3 propane prouve la structure du pseudonitrosite indiqué.

En résumé, la réduction nous a permis, dans deux cas, d'accéder à la structure du pseudonitrosite initial. Les résultats expérimentaux ont montré la fragilité des pseudonitrosites, la scission des liaisons $\text{Si}-\text{C}$ et $\text{Si}-\text{O}$ et l'obtention dans deux cas de la benzylamine. Les spectres I.R. de tous nos produits ont été faits.

(Laboratoire de chimie générale, Faculté des Sciences et des Techniques, 32, rue Mégevand, 25030 Besançon Cédex)

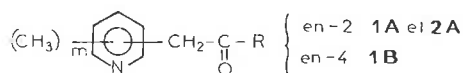
Acylation sélective de dérivés pluriméthylés de la pyridine et de divers hétérocycles, par M. P.-L. Compagnon et Mme O. Compagnon.

L'acidité des hydrogènes du méthyle des 3 picolines diminue selon $\text{C}-\text{H}$ (4) > $\text{C}-\text{H}$ (2) \gg $\text{C}-\text{H}$ (3). Nous confirmons les hypothèses de E. M. Kaiser et coll. (1973) selon lesquelles

1) les pyridines pluriméthylées en -2,4 ou -2,4,6 seraient métallées sélectivement au CH_3 en -2 le moins acide, dans un solvant moins basique que leur azote pyridinique, par un transfert cyclique à 6 centres dont l'un est l'azote nucléaire,

2) dans un solvant plus basique, l'hydrogène plus acide du méthyle en -4 est normalement substitué.

Le phényllithium dans l'éther diéthylique métale le méthyle en -2 et conduit sélectivement aux cétones 1A avec des nitriles ω -acétyléniques vrais 3. Les amidures alcalins dans NH_3 liquide métallent le méthyle en -4, livrant sélectivement les cétones 1B avec le benzonitrile, mais les nitriles 3 ne se condensent pas. Leur métallation aux dépens des anions picoliniques est favorisée par NH_3 liquide, mais bien que discrète dans Et_2O , doubler la concentration en heptyne-6 nitrile diminue de moitié le rendement en cétone 2A. Ces résultats ont été appliqués à la triéthyl-2,4,6 pyridine et à divers hétérocycles azotés pluriméthylés.

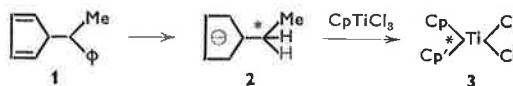


$m = 1$ ou 2 , substitutions en -2, -4, -6; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ 1A et 1B; $\text{R} = (\text{CH}_2)_n - \text{C} \equiv \text{CH}$, $n = 2, 3, 4$ et 9 2A.

(Laboratoire de chimie organique, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, 21 Dijon)

Synthèse asymétrique en série du titanocène. Préparation de diastéréoisomères optiquement actifs présentant une chiralité C^* et une chiralité Ti^* , par MM. J. C. Leblanc et C. Moise.

On accède à des structures 3, optiquement actifs, en opposant à $h^5\text{-CpTiCl}_3$ l'anion 2 obtenu par réduction asymétrique du fulvène 1 selon Cervinka :



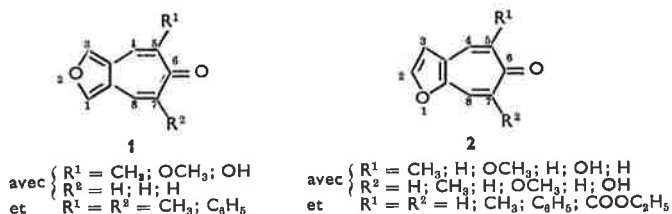
Le complexe LiAlH_4 , (−) quinine conduit à 3 : $[\alpha_D] = +95^\circ$.

Le complexe LiAlH_4 , (+) cinchonine conduit à 3 : $[\alpha_D] = -25^\circ$.

La substitution de l'un des atomes de chlore de 3 conduit à des couples de diastéréoisomères optiquement actifs dont l'un des éléments chiraux est centré sur l'atome de titane.

(Laboratoire de polarographie organique associé au C.N.R.S. (L.A. 33) Faculté des Sciences M.I.P.C., Dijon)

En milieu alcalin, les furannedicarbaldéhydes-3,4 et -2,3 se condensent sur des composés cétoniques du type $R^1CH_2-CO-CH_2R^2$ pour conduire aux « furo (c ou b) tropones » 1 et 2 :



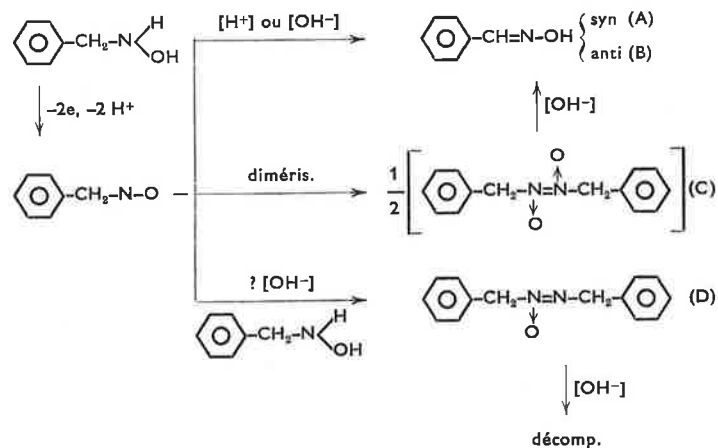
La structure « furotroponique » des composés 1 et 2 s'établit aisément par analyse des spectres RMN mais pour les produits de type 2 lorsque R^1 est différent de R^2 l'étude spectroscopique ne peut permettre à elle seule de fixer de façon certaine la position en 5 ou 7 du substituant R^1 par exemple. Des composés de structure 2 avec $R^1 \neq R^2$ et portant en 4 un atome de deutérium ont été synthétisés et l'analyse comparée des spectres RMN de produits deutériés permet d'attribuer une structure définie à chacun des composés obtenus.

(Laboratoire de polarographie organique associé au C.N.R.S., U.E.R. M.I.P.C., Université de Dijon)

Oxydation polarographique et autoxydation de la N-benzylhydroxylamine, par Milles C. Grand et C. Millet.

L'oxydation polarographique en solutions aqueuses tamponnées de la N-benzylhydroxylamine et la nature des produits d'oxydation obtenus sont comparés aux résultats publiés dans le cas des hydroxylamines aromatiques.

Le schéma d'oxydation proposé est le suivant :



Dans les conditions expérimentales où l'étude a été effectuée ($C = 1,25 \text{ mM/l}$; $T = 25^\circ\text{C}$; pH inférieurs à 12), on n'isole jamais (D), en raison de l'isomérisation très rapide de l' α -nitrosotoluène en (A) et (B) ou de la décomposition, en milieu basique, de (D) éventuellement formé. Aux pH neutres, on isole des pourcentages importants de (C). En milieu basique, ce composé se transforme en (A) et (B). L'ensemble de ces résultats résulte de l'étude polarographique de (A), (B), (C), (D).

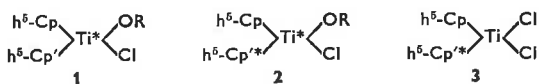
L'autoxydation, en solutions aqueuses basiques, de la N-benzylhydroxylamine, réalisée par barbotage de l'oxygène de l'air, conduit à la formation d'une mole d'oximes (A) et (B) et d'une mole d'eau oxygénée par

mole d'hydroxylamine. La nature du radical intermédiairement formé est discutée.

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

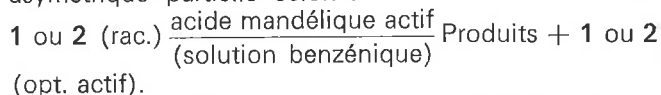
Activité optique dans la série des complexes pseudo-tétraédriques dérivés du titanocène, par MM. A. Dormond et J. Tirouflet.

Les structures 1 et 2 ont été préparées récemment sous formes racémiques et les structures 2 ont pu être séparées sous deux formes diastéréoisomères (J. Tirouflet et coll., *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 257; *J. of Organometal. Chem.*, 1973, 54, C 13). Diverses méthodes de dédoublement par



$Cp = C_5H_5$; $Cp' = C_5H_4CHMe_2$; $C_5H_4CpMe_2$ ou $C_5H_4CMe_2\phi$; $Cp'' = C_5H_3Me-3CHMe_2-1$; R = reste aryloxy variable.

« combinaison-régénération » ont été tentées sans succès. Par contre il est possible d'atteindre dans certains cas des composés optiquement actifs par destruction asymétrique partielle selon :



Les pouvoirs rotatoires trouvés sont relativement peu élevés au départ des composés 1 (3 destructions asymétriques observées pour 7 composés étudiés). Ils sont nettement plus élevés pour les composés 2 qui présentent deux éléments chiraux autour de l'atome de titane (4 destructions asymétriques pour 4 composés étudiés). Dans ce dernier cas la destruction asymétrique s'accompagne d'une épimérisation partielle. On peut alors isoler après chromatographie (CCM) les deux fractions épimères optiquement actives. A ce stade l'action de HCl libère la structure 3 dont l'activité optique tire son unique origine de la chiralité plane.

(Laboratoire de polarographie organique associé au C.N.R.S. (L.A. 33), Faculté des Sciences M.I.P.C., Dijon)

Section de Poitiers-Limoges-Tours

Réunion du samedi 6 octobre 1973

Présidence : M. Piekarski, Vice-président.

Au cours de cette réunion, qui s'est tenue à Limoges, les communications suivantes ont été présentées :

Structure cristalline de la variété haute température du pyrovanadate de cuivre : $Cu_2V_2O_7\beta$, par Mme D. Mercurio-Lavaud et M. B. Frit.

$Cu_2V_2O_7\beta$ cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres $a = 7,685(5) \text{ \AA}$, $b = 8,007(3) \text{ \AA}$, $c = 10,09(2) \text{ \AA}$ et $\beta = 110^\circ 27'(5)$. Le groupe spatial est $C2/c$. La structure fine a été déterminée par déconvolution de la fonction de Patterson et étude des synthèses de Fourier obtenues en appliquant la méthode de l'atome lourd. Le facteur de confiance est $R = 0,041$.

Cette structure de type thorveitite est caractérisée par des groupements $(V_2O_7)^{4-}$ nettement individualisés. La coordinence du cuivre est cinq. Une comparaison avec la structure de la variété α basse température permet d'expliquer le processus cristallographique de la transition $\alpha \rightleftharpoons \beta$.

(Laboratoire de chimie structurale, U.E.R. des Sciences, 123, rue Albert-Thomas, 87100 Limoges)

Sur quelques oxyfluorures de zirconium,
par MM. P. Joubert et B. Gaudreau.

L'étude des oxyfluorures de zirconium a été reprise notamment au point de vue structural. Des monocristaux de ces composés ont été obtenus par chauffage de mélanges de fluorure de zirconium et de zircone en tubes scellés. Trois domaines semblent pouvoir être distingués. L'un est très proche de la zircone. Un second est caractérisé par une série de microphases orthorhombiques dont $Zr_7O_9F_{10}$ — déjà signalé par B. Holmberg — et $Zr_{10}O_{13}F_{14}$. Le troisième comprend des composés plus riches en fluor, notamment la phase cubique $ZrO_{0,66}F_{2,66}$ dont l'étude structurale effectuée par diffraction X demande à être complétée.

(Laboratoire de chimie minérale B, Université de Limoges, U.E.R. des Sciences, 123, rue Albert-Thomas)

Réalisation de pièces réfractaires en oxynitride de silicium,

par P. Lortholary, M. Billy, P. Goursat, J. Mary et J. Mexmain.

Les nitrures pulvérulents sont en général difficiles à densifier en raison de leur volatilité à hautes températures. Pour obtenir des frittés, on opère soit par « sintering reaction » ou par frittage sous pression, méthodes bien moins avantageuses que la méthode par frittage classique.

L'oxynitride de silicium Si_2N_2O n'échappe pas à ces contingences et il est montré, dans un premier temps, qu'il faut avoir recours à des ajouts de densification, tels les oxydes métalliques réfractaires BeO , MgO , CaO , Al_2O_3 ou Y_2O_3 . Pour chacun d'eux, on étudie l'influence des différents paramètres de frittage que sont la granulométrie, la température et l'atmosphère gazeuse. Les conditions optimales de densification sont obtenues à l'aide d'une méthode de frittage classique qui sera définie. On peut ainsi réaliser des frittés en oxynitride de silicium de porosité inférieure à 1,5 % par traitement thermique de quelques minutes au voisinage de 1 600 °C.

(Laboratoire de chimie minérale et cinétique hétérogène, U.E.R. des Sciences, Université de Limoges)

Existence et caractérisation d'un oxynitride de germanium Ge_2N_2O ,

par J. Cl. Labbe et M. Billy.

Parmi les différentes possibilités de préparation d'un oxynitride de germanium : réaction d'état solide GeO_2/Ge_3N_4 , nitruration par l'azote de l'oxyde GeO_2 ou de mélanges $Ge + GeO_2$, la seule qui conduise à une phase oxynitride est la réaction du système GeO_2/NH_3 . Le mécanisme de la formation du nitrure Ge_3N_4 à partir de cette réaction a été étudié par voie cinétique. Lorsque le nitrure devient instable au-dessus de 850 °C, il se forme initialement une phase nouvelle dont la composition, définie par analyse chimique ou thermogravimétrique, répond à celle de l'oxynitride Ge_2N_2O . Cet oxynitride, isotype de l'oxynitride de silicium Si_2N_2O , a une maille orthorhombique de paramètres :

$$a = 9,314 \pm 0,005 \text{ \AA}; b = 5,756 \pm 0,005 \text{ \AA}; \\ c = 5,100 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

comportant 4 unités Ge_2N_2O par maille. Sa structure est en cours d'étude.

(Laboratoire de chimie minérale et cinétique hétérogène, U.E.R. des Sciences, Université de Limoges)

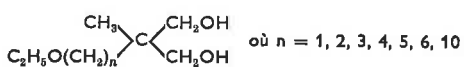
Pyrolyse sur catalyseurs de méthyl-2 éthoxyalkyl-2 propanediols-1,3,

par M. Jaubert, M. Mazet et T. Yvernault.

Dans un travail antérieur en cours de publication, nous avons montré que les propanediols-1,3 dialkylés en 2 se pyrolysent par distillation sèche sur divers catalyseurs en donnant suivant la nature du catalyseur soit

- 1) uniquement des coupures (potasse, ...),
- 2) des coupures et des transpositions (ponce traitée par l'acide sulfurique, ...),
- 3) des coupures, des transpositions et de l'oxétanne (ponce non traitée, ...).

Nous exposons ici les résultats obtenus en étendant cette technique à des diols-1,3 du type



avec comme catalyseur soit la potasse, soit la ponce traitée par l'acide sulfurique, soit la ponce non traitée. Quel que soit le catalyseur, on n'a jamais observé de transposition.

La potasse donne uniquement un alcool par coupure comme dans le cas des dérivés dialkylés.

Avec la ponce non traitée la coupure prépondérante a lieu entre le carbone néopentylique et la chaîne éthoxyalkyle pour $n = 1, 2, 3, 4$ ou 5 , cette chaîne donnant un alcène pour $n = 1, 2$ ou 3 , et un THF ou un THP pour $n = 4$ ou 5 ; cette coupure ne se produisait pas dans le cas des dérivés dialkylés. Pour $n = 6$ ou 10 la coupure prépondérante concerne un CH_2OH comme pour les dérivés dialkylés. Dans tous les cas il se forme de l'oxétanne mais en proportion un peu plus faible qu'avec ces derniers dérivés.

Avec la ponce traitée par l'acide sulfurique il ne se forme pas d'oxétanne.

En outre, avec la ponce traitée ou non, il se forme des produits de cyclisation dérivés du THF ou du THP pour $n = 2$ ou 3 .

(Laboratoire de chimie générale et analytique, U.E.R. des Sciences, rue Albert-Thomas, 87100 Limoges)

Comparaison de l'activité d'un catalyseur $Pt-Al_2O_3$ pour les réactions d'hydrogénation du benzène, d'hydrogénolyse du cyclopentane, et d'échange du benzène avec le deutérium,

par M. J. Barbier, Mme G. Leclercq et M. R. Maurel.

Une alumine de transition d'aire 180 m²/g (alumine CBL₁) et une alumine α d'aire 23 m²/g (alumine SCS₉) ont été platinées par imprégnation à l'acide chloroplatinique. Le métal a ensuite été réduit par l'hydrogène à des températures variant de 300 à 450 °C.

Les catalyseurs ainsi préparés ont été testés par les réactions suivantes : échange entre le benzène et le deutérium (I), hydrogénation du benzène (II) et hydrogénolyse du cyclopentane (III).

Par mesure de chimisorption d'hydrogène, il a été prouvé que la vitesse de la réaction (II) est proportionnelle à l'aire métallique.

Sur platine-alumine CBL₁ le traitement thermique des catalyseurs diminue toutes les activités. Cependant les rapports d'activité ne sont pas constants; la vitesse de (I) décroît plus lentement que celle de (II) alors que le contraire est vrai pour (III). Les réactions (I) et (II) pourraient donc se produire sur des sites catalytiques différents.

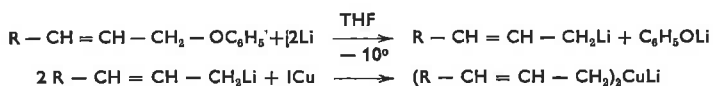
Par ailleurs sur platine alumine SCS₉ les 3 activités sont proportionnelles les unes aux autres. Les sites

différents resteraient donc dans un rapport constant sur ce catalyseur.

(Laboratoire de chimie 4, Université de Poitiers)

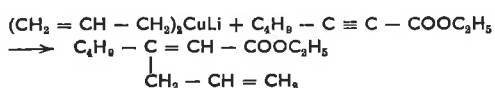
Préparation et réactions d'addition conjuguée d'organocuprates dérivant de lithiens α -éthyléniques, par MM. G. Daviaud et Ph. Miginiac.

Nous avons pu préparer des organocuprates lithiens allyliques en utilisant les réactions suivantes :



Nous avons déjà montré que ces réactifs agissaient sur les cyclopropanes-1,1 dicarboxylates d'éthyle avec ouverture du cycle cyclopropanique G. Daviaud et Ph. Miginiac, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 997.

Nous avons également mis en évidence une réaction d'addition conjuguée au niveau d'esters α -éthyléniques, α, γ -diéthyléniques, α -acétyléniques et d'amides N,N-disubstitués α, γ -diéthyléniques :



(Laboratoire de chimie des organométalliques, Groupe de recherches de chimie organique, Université de Poitiers, 86022 Poitiers)

Déshydratation d'alcools secondaires sur des catalyseurs basiques, par P. Canesson et M. Blanchard.

Sur thorine, la déshydratation sélective de l'hexanol-2 en hexène-1 et du méthyl-2 cyclohexanol cis en méthyl-3 cyclohexène fait intervenir les centres basiques du catalyseur.

La déshydratation de ces alcools sur les oxydes alcalino-terreux est une réaction secondaire de la déshydrogénation. Les sélectivités observées entre les différentes oléfines peuvent également s'expliquer par un mécanisme type E 1 CB. En série cyclique, la formation des méthyl-1 et méthyl-3 cyclohexènes se justifie en faisant intervenir la force des centres basiques superficiels, ceux-ci permettant ou ne permettant pas la formation des intermédiaires carbanioniques plus ou moins substitués.

(Laboratoire de chimie XI, groupe de recherches sur la catalyse, équipe de recherches associée au C.N.R.S. (E.R.A. 371). U.E.R. Sciences Fondamentales et Appliquées, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers)

*Étude de quelques solutions électrolytiques par la propagation d'ondes ultrasonores, par G. Chede *, I. Guillaume *, C. Brochet ** et G. Valensi *.*

Dans le cadre d'une étude structurale des liquides en général et de quelques solutions aqueuses et méthanoliques d'électrolytes en particulier, nous avons choisi la méthode basée sur la variation de la célérité ultrasonore en fonction de : la concentration en soluté, la nature du solvant et la température. L'on sait en effet qu'une analogie phénoménologique peut être faite entre les fluctuations microscopiques au sein d'un liquide et la propagation d'ondes ultrasonores (compressions et dépressions alternatives) à travers celui-ci. Cette analogie ne se justifiant que par la structure discontinue de la matière, nous nous sommes proposés d'atteindre les volumes libres selon la conception de H. Eyring et leur température d'annulation T_g (température de vitrification) selon M. H. Cohen et D. Turnbull. Les résultats obtenus pour les

solutions aqueuses d'halogénures et les solutions de NaOH et KOH dans l'eau puis dans le méthanol apportent quelques renseignements sur l'effet des différents facteurs.

(* Laboratoire de thermodynamique chimique et électrochimie, U.E.R. Sciences, 40, avenue du Recteur-Pineau, Poitiers et ** Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, rue Guillaume-le-Troubadour, Poitiers)

Étude cinétique de la réaction entre le tétrachlorure de zirconium et la vapeur d'eau, par B. Beden.

Un thermogravimètre de type Mac Bain, étanche et fonctionnant sous pression régulée en vapeur d'eau, spécialement construit au laboratoire en vue de manipuler des produits hygroscopiques, nous a permis de suivre la cinétique de la réaction entre le tétrachlorure de zirconium et la vapeur d'eau.

A température et degré d'hydratation donnés, et dans des domaines strictement définis, les courbes représentatives de la vitesse en fonction de la pression en vapeur d'eau présentent des extremums dont on a suivi l'évolution en fonction des conditions imposées. Un rapprochement est fait, à titre d'hypothèse, avec l'effet Smith-Topley tel qu'il a été décrit dans la littérature pour un certain nombre de réactions qui, à notre connaissance, n'ont concerné jusqu'à présent que des déshydratations.

(Laboratoire de thermodynamique chimique et électrochimie, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers)

Adsorption du protoxyde d'azote par différents tamis moléculaires, par P. Cartraud, C. Clavaud et A. Cointot.

Les réseaux d'isothermes d'adsorption de N_2O par les zéolithes NaX — NaY — Ca, NaA — NaZ — Hz ont été tracés par thermogravimétrie. Les domaines de température et de pression étudiés sont les suivants : — 100 °C à + 80 °C, 1 à 600 torrs.

La détermination des quantités maximales adsorbées à chaque température permet de tracer, pour chaque couple adsorbant-adsorbé, les courbes de variation de la masse volumique de la phase adsorbée en fonction de la température. Une corrélation entre le nombre de cations accessibles, le nombre de molécules adsorbées à la saturation et la variation de la quantité adsorbée en fonction du potentiel d'adsorption, a été recherchée. Elle fait apparaître l'existence de deux domaines d'adsorption en fonction du taux de remplissage.

(Groupe de recherches de chimie-physique de la combustion, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers)

Section de Reims

Réunion du jeudi 5 avril 1973

Présidence : M. Chucho.

Au cours de cette réunion qui a eu lieu à l'Université de Reims (Moulin de la Housse), M. J. C. Depezay a prononcé la conférence suivante :

Progrès récents dans la chimie de la cyclopropanone et de ses dérivés.

L'un des plus simples composés organiques, la cyclopropanone, n'a pu être synthétisée et caractérisée sans ambiguïté qu'en 1966. Les difficultés rencontrées sont liées à la très grande réactivité de cette molécule.

Différentes cyclopropanones sont maintenant connues.

L'examen de leurs méthodes de préparation, de leur structure et de leur comportement chimique permet de formuler des généralisations sur les relations structure-réactivité pour ces composés. Cependant, l'utilisation en synthèse de la cyclopropanone est délicate; il est utile et intéressant d'envisager la synthèse de dérivés de la cyclopropanone qui pourraient la générer in situ.

Aussi, la cyanhydrine de la cyclopropanone a été préparée par une voie directe en utilisant la réaction d'acylation nucléophile développée au laboratoire du Professeur G. Stork. La réactivité de ce dérivé de la cyclopropanone est étudiée et en particulier l'extension de cycle conduisant à la cyclobutanone.

(Université de Paris VI, place Jussieu, 75005 Paris)

Demandes et offres diverses

A vendre :

Collections Bulletin S.C.F. 1946 à 1970 inclus, et Journal de chimie physique 1949 à 1969 inclus (manquent les numéros sept., nov., déc. 1954 et oct., nov., déc. 1961). Écrire Soc. Chim. n° 195.

A vendre :

Bull. Soc. Chim. 1947-1973 (1947 à 1962 relié). Écr. Soc. Chim. n° 196 ou téléph. 954-28-11.

Centre Recherches Sud-Est recrute chef labo. Chimie anal., diplôme ing. E.N.S.C. ou équivalent (docteur ès sciences ou pharmacie) expérience produits pharm. Écrire Soc. Chim. n° 197.

A vendre :

Torche à plasma Radyne, modèle S.C. 15 (année 1967), état neuf (n'ayant jamais servi). Utilisation pour excitation d'un plasma gazeux comme source spectrographique avec les

accessoires suivants :

— cellule d'injection directe pour liquide;
— cellule d'injection de poudres;
— optique de statif.
Prix 15 000 F. Écrire Soc. Chim. n° 198.

Achèterait, état neuf, collection complète Chemical Abstracts avant 1955 et de 1963 à 1973. Écrire à Service de Documentation, O.R.S.A.N., 80190 Nesle.

A vendre :

Analyseur Perkin Elmer modèle 240 plus accessoires. Parfait état de fonctionnement. Prix à débattre. S'adresser : M. Lefrancier, Institut Choay, 10, rue Morel, 92120 Montrouge. Tél. 253-71-00.

Dr. Ing., 27 ans, libéré O.M., spécialiste synthèse org., très b. connaissances méthodes physico-chimiques d'analyse R.M.N. (théorie et pratique) cherche poste

dans labor. de synthèse org. ou contrôle. Rég. indif., même étranger. Écrire à : M. J. M. Beiner, C/o A. Journaux, 19, rue Isidore-Pierre, 14000 Caen.

H. 29 ans, gradué Univers. Amsterdam, 5 ans expér. synthèse org., anglais, allemand, français, disponible imméd. cherche emploi, région indif. préfér. commercial. Écrire à : Dr. H. R. Reus, Peperstraat 30, Zaandam (Pays-Bas).

J. H. 27 ans, doct. 3^e cycle en chim. des hétérocycles, cherche emploi dans labo. recherche ou dans industrie. Écrire à F. Lepage, 21, rue Lançon, 57000 Metz.

A vendre :

Bull. Soc. Chim. 1927-1969 relié; Chimie et Industrie depuis la fondation relié; Journal de physique depuis 1911 relié; Écrire au Prof. Letellier, 53, rue James-Cane, 37000 Tours.

Assemblée annuelle 1974
Nancy-Vandoeuvre 29, 30 et 31 mai

Fiche d'inscription

Afin de faciliter l'organisation de ces journées, il vous est instamment demandé de renvoyer ce questionnaire avant le 10 avril 1974.

Les ressources hôtelières de la région étant déjà très limitées à cette époque de l'année, le Comité d'organisation ne pourra assurer le logement des personnes qui répondront après cette date.

NOM (Mme, Mlle, M) et fonction :

Prénom :

Adresse :

Tél. (Professionnel) Tél. (Domicile)

Accompagné de

Arrivera le à (ou vers) heures

par route (*) par train (*) par avion (*)

Désire chambre à 2 lits (*)

chambre à 1 grand lit

chambre à 1 lit

du 28 au 29 (*) du 30 au 31

du 29 au 30 du 31 au 1^{er}

Classe de l'hôtel désirée

Les réservations ne deviendront effectives que lorsque 20 F d'arrhes, par nuit, seront parvenus au Comité d'organisation (**). Toute chambre réservée, même non occupée, sera due.

Le complément des frais d'hôtel sera réglé directement par les intéressés à l'hôtel où ils seront logés.

Mme, Mlle, M. assistera

— à la réception donnée par M. le Recteur, le mercredi 29 mai à 18 h, salle d'Honneur de l'Université, Cours Léopold, Nancy. OUI - NON (*)

— au banquet du jeudi 30 mai, à 20 h 15, à l'Hôtel de Ville de Nancy, Place Stanislas. OUI - NON (*)
(Participation aux frais : 15 F) (**)

— prendra ses repas de midi au restaurant universitaire de Vandœuvre-Montplaisir (Campus de Nancy I)
OUI — NON (*)

Mme, Mlle, M.

— participera au programme des Membres associés. OUI - NON (*)

à le 1974

signature

(*) *Rayer les mentions inutiles.*

(**) *Chèque bancaire ou chèque postal, muni de ses trois volets, libellé au nom de M. Gross, Trésorier de la Section Lorraine de la S.C.F. (Société Générale, Agence de Montet Octroi, compte 5-081 177-8).*

A renvoyer pour le 10 avril 1974, à M. Gleitzer, Laboratoire de chimie minérale A, Case officielle n° 140, 54037 Nancy Cédex.

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.

COTISATIONS ET SOUSCRIPTIONS 1974 DES MEMBRES DE LA S.C.F.

PERSONNES PHYSIQUES (*)

- Cotisation individuelle F 75
- Souscription à l'Actualité Chimique F 75
- Cotisation complémentaire pour les couples F 25
- Souscription au Bulletin (tarif préférentiel réservé aux Membres)

— Type A (partie chimie analytique, chimie physique et chimie minérale) F 75

— Type B (partie chimie organique et bio-chimie) F 75

— Type C (les deux parties du Bulletin) F 150

— Supplément pour les Membres résidant à l'étranger (frais d'envoi des périodiques) F 50

Total à verserF

PERSONNES MORALES (Sociétés, Laboratoires, Bibliothèques) (*)

— Résidant en France F 500

— Résidant à l'Étranger F 600

(*) Mettre une croix au niveau de chaque option choisie.

(**) Les étudiants de 3^e cycle peuvent bénéficier d'un tarif préférentiel (F 50) en joignant la copie d'un certificat de scolarité.

Cette demande d'adhésion doit être envoyée au Secrétariat de la S.C.F., 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, accompagnée du versement correspondant (chèque bancaire à l'ordre de la Société Chimique de France ou virement postal, pour le compte 280-28 PARIS).



**FICHE DE CHANGEMENT D'ADRESSE
POUR LES MEMBRES
DE LA S.C.F.**

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 _____



**FICHE DE CHANGEMENT D'ADRESSE
POUR LES ABONNÉS
DE « L'ACTUALITÉ CHIMIQUE »**

Remplir cette fiche uniquement si nous devons rectifier l'adresse à laquelle « L'actualité chimique » doit 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 _____

MATÉRIAUX NOUVEAUX

Les élèves de l'Ecole de Physique et Chimie ont pris l'initiative, en 1958, de publier chaque année un numéro spécial intitulé « **Physique et Chimie** », traitant d'un problème d'actualité dans le domaine de la science ou de la technologie. Ils ont choisi, en 1973, de consacrer un ouvrage à certains aspects de la science et de la technologie des matériaux nouveaux ⁽¹⁾.

Comme l'atteste un grand nombre d'études et de rapports consacrés récemment à ce sujet et, en particulier, un rapport d'un comité spécial sur la politique des matériaux aux U.S.A., le problème des matériaux est un thème d'actualité. Le domaine de la physique et de la chimie des matériaux est extrêmement vaste car il englobe toutes les substances solides ou liquides ayant, en général, une utilisation pratique plus ou moins caractéristique. Cette utilisation peut elle-même recouvrir une multitude de formes : emploi dans un dispositif électronique élaboré (cas des matériaux pour l'électronique), utilisation massive dans certaines technologies (construction, mécanique), utilisation indirecte dans le cadre de certains procédés (catalyse chimique), etc...

L'un des problèmes essentiels de la science des matériaux, qui apparaît à travers de nombreux articles de l'ouvrage « **Matériaux Nouveaux** », est sans doute celui de l'étude et de la compréhension des relations qui existent entre la structure des matériaux et leurs propriétés macroscopiques. Il est clair, par ailleurs, que certains besoins industriels ou, plus généralement, économiques ont conduit à une expansion récente des études des raisons et des méthodes qui permettent de substituer un matériau à un autre ou de conférer des propriétés nouvelles et technologiquement intéressantes à un matériau donné. De nombreux articles de « **Matériaux Nouveaux** » traitent de ce problème important et une série d'articles est consacrée aux nouveaux polymères et à certains matériaux composites.

L'ouvrage débute par six articles consacrés aux propriétés physiques et chimiques des matériaux (propriétés thermiques, optiques, électroniques, magnétiques, etc.). L'accent est mis sur les propriétés microscopiques des matériaux, sur certaines propriétés macroscopiques ainsi que certains thèmes de recherches et d'activités dans ce domaine.

Les nombreux articles qui viennent ensuite sont consacrés à quelques secteurs des matériaux nouveaux sélectionnés pour leur intérêt actuel ou potentiel. Les secteurs suivants ont été retenus : les nouveaux polymères, les matériaux nouveaux en métallurgie, les matériaux composites, les matériaux amorphes et les céramiques, les matériaux pour l'électronique. Dans chacun de ces articles, les matériaux sont envisagés tant du point de vue de leur caractérisation que de leur élaboration.

L'ouvrage se termine, enfin, par deux articles où sont abordés les problèmes importants de la stratégie de recherche dans le domaine des matériaux.

⁽¹⁾ On peut se procurer « **Matériaux Nouveaux** » (253 pages nouveau format) auprès de l'Union des élèves de l'E.S.P.C.I., 75231 Paris, Cedex 05 (prix 50 F, à faire parvenir par chèque bancaire ou par virement au C.C.P. 12 385 24).

Compléments à l'édition française des règles de nomenclature pour la chimie organique (Sections A, B et C)

Un fascicule de 48 pages détachables imprimées recto uniquement,
édité par la Société Chimique de France

Membres de la S.C.F. : 15 F.

Non membres de la S.C.F. : 20 F.

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280-20 Paris), à l'ordre de la Société Chimique de France.

Il ne sera pas délivré de facture.

INTERCHIMIE 74

INTERCHIMIE 74, Exposition Internationale des Industries Chimiques, des Professions qui s'y rattachent et de leur Équipement, est la seule manifestation internationale de cette nature autorisée par les Services Officiels à se tenir en France.

Placée sous le contrôle des Professions concernées, INTERCHIMIE se tiendra à Paris en même temps qu'EUROPLASTIQUE, au Parc des Expositions de la Porte de Versailles à Paris, du 6 au 12 juin 1974.

INTERCHIMIE 74 est donc le plus vaste et le plus complet rassemblement en ce domaine qui ait jamais été réalisé en France.

INTERCHIMIE a été créée par une Association Interprofessionnelle regroupant l'ensemble des organisations professionnelles concernées :

Syndicat général des Constructeurs d'équipements pour les industries chimiques et pharmaceutiques (SYGECAM) - Fédération des Industries Mécaniques et Transformatrices des Métaux - Union des Industries Chimiques - Société de Chimie Industrielle - Syndicat des Constructeurs de pompes - Syndicat National de la Chaudronnerie, de la Tôlerie et de la Tuyauterie industrielle - Groupement Intersyndical du Pétrole, du Gaz naturel et de la Pétrochimie (GEP) - Comité Interprofessionnel des Fournisseurs de Laboratoires (CIFL) - Chambre Syndicale des Sociétés d'Études et de Conseils (SYNTEC) - Association Technique pour l'Énergie Nucléaire (ATEN).

10^e CONFÉRENCE INTERNATIONALE DES ARTS CHIMIQUES

140^e Manifestation de la Fédération Européenne du Génie Chimique organisée par la Société de Chimie Industrielle (8 au 12 juin 1974).

Cette conférence mettra l'accent en 1974 sur « LE GÉNIE CHIMIQUE ET LES PROCÉDÉS ». Elle veut constituer le forum où les industriels et les organismes ou laboratoires de recherche qui ont des procédés, des méthodes ou de l'appareillage à proposer, à choisir ou à échanger, pourront se rencontrer, préciser les problèmes qu'ils ont à résoudre et discuter la valeur des procédés offerts sur le marché mondial.

La réunion à Paris, à l'occasion de l'Exposition INTERCHIMIE, d'un grand nombre d'ingénieurs et de chimistes venus de tous les pays du monde facilitera ces contacts.

Les thèmes des communications seront groupés dans les chapitres suivants :
Purification des fluides industriels gazeux - Purification des fluides industriels liquides - Aspects économiques de la purification, à court et à long termes - Les aciers spéciaux au service du Génie Chimique - Tenue des aciers spéciaux dans des conditions très corrosives à des températures et des pressions élevées - Conférence d'énergie nucléaire
Sécurité dans le transport et la manutention des Produits.