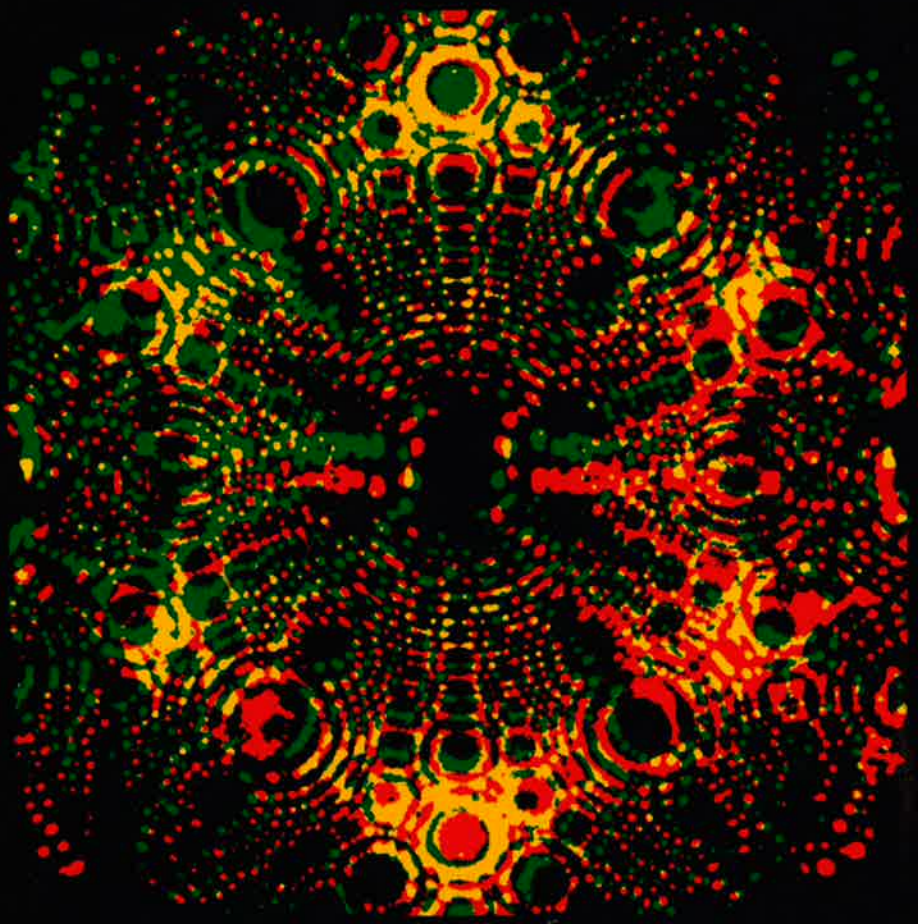
L'actualité chimique

publiée par la Société Chimique de France

mai 1974
n° 5



Supplément à *l'Actualité Chimique* N° 5-1974.

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1973
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

présenté par la Commission des Finances composée de

MM. A. MICHEL, Président, G. CHAUDRON, L. VELLUZ, Ch. PRÉVOST, P. LAFFITTE, G. CHAMPETIER, H. MOUREU, J. BÉNARD, R. PAUL, H. NORMANT, G. PANNETIER, Secrétaire Général et A. L. BOULLÉ, Commissaire aux Comptes.

Les comptes que nous présentons correspondent aux opérations effectuées au cours de l'année 1973; ils permettent d'établir une situation en fin d'exercice dans laquelle apparaissent au 31 décembre 1973, d'une part, les dettes de la Société, d'autre part, les sommes qui lui sont dues à cette date; ils se traduisent par un solde débiteur de F 15 482,82.

La présentation de ces comptes, en conséquence des décisions prises par le Conseil de la Société, diffère, par rapport à celle des années précédentes, sur trois points principaux relatifs :

— aux cotisations des Membres maintenant partagées entre cotisations proprement dites et abonnements consentis à des taux préférentiels,

— à l'édition du nouveau journal d'information l'*Actualité Chimique*,

— au nouveau mode de diffusion du Bulletin scindé en plusieurs fascicules et servi seulement aux abonnés.

Recettes.

Les recettes s'élèvent à F 1 975 263,00, en augmentation de F 89 669,44 par rapport à celles enregistrées en 1972; elles se décomposent comme suit :

— Les cotisations et les abonnements des Membres, versés directement à la Société, se montent à F 662 955,29 en augmentation de F 127 532,38 par rapport aux versements de 1972. Cette augmentation ne résulte pas de l'accroissement du nombre des Membres — qui demeure voisin de 5 200 depuis plusieurs années — mais de l'élévation des taux de souscription demandés aux destinataires du Bulletin.

— Les abonnements encaissés par Masson s'élèvent à F 889 675,00, ce poste est en légère augmentation par suite de la modification des tarifs appliqués en 1973.

— La subvention versée par le CNRS a été ramenée à F 180 000 contre F 200 000 en 1972.

— Les subventions émanant des industries chimiques atteignent un total de F 11 500.

— La publicité parue dans le Bulletin et dans l'*Actualité Chimique* intervient dans les recettes respectivement pour F 66 585,00 et F 29 260,00.

— La participation des auteurs aux frais d'impression a été supprimée en cours d'exercice; ce poste est par suite en forte diminution (F 63 327,00 contre 159 225,00 en 1972).

— La ristourne encaissée sur la vente des tirés à part est en diminution constante depuis plusieurs années (F 12 285,00 contre F 16 437, 50).

— Les remboursements effectués par les deux Sociétés domiciliées dans l'immeuble, 250, rue Saint-Jacques, se montent à F 29 046,00.

— La recette correspondant au legs Süe n'atteint en 1973 que F 5 400,00 par suite de l'expropriation de l'immeuble intervenue en cours d'année.

— Les intérêts produits par les disponibilités bancaires s'élèvent à F 7 254, 71.

— La vente de fascicules sur les règles de nomenclature n'intervient que pour un montant de F 454,00.

Dépenses.

Les dépenses s'élèvent à F 1 990 745,82, en augmentation de F 108 100,29 par rapport à celles enregistrées en 1972; elles se décomposent comme suit :

— Les traitements du personnel de rédaction et de secrétariat, auxquels s'ajoutent les honoraires versés pour des traductions et pour des collaborations à l'*Actualité Chimique*, représentent une dépense de F 304 965,59 en augmentation de F 81 991,20 par rapport à 1972. Cette très forte augmentation correspond principalement aux frais entraînés par l'édition du nouveau journal l'*Actualité Chimique*, mais elle résulte également du réajustement des traitements et salaires ainsi que de l'accroissement des charges sociales.

— Les remboursements de frais de secrétariat, de représentation et de réception ont peu varié (F 49 846,87 contre F 48 936,58 en 1972).

— Les dépenses engagées au niveau de la Société pour l'Assemblée annuelle, les Sections régionales et les Prix sont également du même ordre qu'en 1972 (F 105 223,33 contre F 92 907,72 en 1972); les frais de Divisions (F 47 005,83) sont en augmentation de F 17 324,93.

— Les frais de bureau et les frais d'impression de documents divers atteignent F 65 222,53 contre F 39 091,02 en 1972 par suite toujours de la création de l'*Actualité Chimique* dont le lancement a entraîné sous forme de campagne publicitaire une dépense exceptionnelle de F 14 540,76.

— Les dépenses pour le renouvellement du matériel et du mobilier sont restées sensiblement au niveau de 1972 soit F 9 135,15.

— L'amortissement de l'immeuble est maintenu comme dans les exercices précédents à F 50 000.

— Les frais d'entretien et de chauffage ont légèrement diminué (F 29 060,35 contre F 38 825,37 en 1972).

— Les dépenses relatives au legs Süe qui s'étaient élevées F 12 107,00 en 1972, par suite des mesures prises pour la défense du dossier d'expropriation, n'interviennent en 1973 que pour F 2 472,00.

— Les frais de banque (F 283,74) et les dépenses diverses (F 5 420,07), dont le détail est inscrit dans nos livres, se montent au total à F 5 703,81.

— Les frais d'impression du Bulletin et ceux de l'*Actualité Chimique* représentent plus des deux tiers des dépenses de la Société; ils méritent une mention particulière.

En ce qui concerne le Bulletin, les dépenses ont atteint F 864 493,81 soit une diminution de F 463 227,30 par rapport à 1972. Il faut noter une provision de F 55 165,00 faite en fin d'exercice et utilisée au début de 1974; elle correspond à un report d'achat de papier résultant de la conjoncture.

Quant à l'*Actualité Chimique*, les frais d'impression pour 1973 s'élèvent à F 490 081,62, en incluant le papier déjà utilisé ou constituant un stock pour les premiers numéros de 1974.

Situation au 31 Décembre 1973.

La situation en fin d'exercice fait apparaître :

1° *A l'actif :*

a) une trésorerie de F 288 871,90.

b) des acomptes versés à l'imprimeur pour un montant de F 53 682,86.

c) des recettes de 1973 à percevoir en 1974 pour un montant de F 253 877,00; ces recettes incluses dans les rubriques correspondantes du compte de résultats comprennent :

— le solde dû par Masson sur les abonnements et la publicité de 1973,

— le solde provenant de la participation des auteurs aux frais d'impression et la vente des tirés à part, sur les derniers numéros de l'année 1973 du Bulletin,

— le remboursement des charges dues par les Sociétés domiciliées pour le 4e trimestre 1973.

d) un solde débiteur de l'exercice 1973 de F 15 482,82.

2° *Au passif :*

a) un solde positif du compte de pertes et profits sur les exercices antérieurs s'élevant à F 224 947,91.

b) des charges de 1973 à payer en 1974 pour un montant de F 96 874,64, incluses dans les rubriques correspondantes du compte de résultats et relatives principalement :

— aux charges sociales du 4e trimestre 1973,
— à des achats de papier, etc....

c) les cotisations et abonnements de 1974 réglées par avance en 1973 pour un montant de F 290 367,03.

En résumé, l'exercice 1973 se traduit, ainsi qu'il est indiqué au début de ce rapport par un solde débiteur de F 15 482,82; l'équilibre financier de la Société assuré de justesse en 1972 n'a pas été réalisé en 1973.

Indépendamment de l'augmentation prévisible des traitements, salaires et charges sociales correspondantes, de la diminution annoncée de la subvention du CNRS, les dépenses de la Société ont été accrues essentiellement par les frais d'impression et de lancement du nouveau journal l'*Actualité Chimique*.

En regard de cette situation, il est important de constater que l'ensemble des dispositions prises par le Conseil et relatives à l'édition et à la distribution du Bulletin ont entraîné une diminution des frais de F 463 227,30 par rapport à ceux de 1972. L'objectif poursuivi a donc été atteint et les prévisions pour l'exercice 1974 peuvent être relativement optimistes. Néanmoins, il est regrettable que, malgré les facilités offertes depuis 1973, le nombre des Membres de la Société Chimique demeure sensiblement constant.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à M. Pierre Poirier, Trésorier de la Société Chimique, pour la tâche difficile qu'il assume et pour l'aide très efficace qu'il nous a apportée.

COMPTE DE RÉSULTATS 1973

RECETTES

Recettes générales de la Société		
Cotisations des Membres	123 986,37 F	
Abonnements des Membres à l'Actualité Chimique	261 693,01—	
Abonnements des Membres au Bulletin	277 275,91—	
Abonnements au Bulletin des non membres	889 675,00—	
Subvention du CNRS	180 000,00—	
Subventions diverses	11 500,00—	
Publicité dans l'Actualité Chimique	29 260,00—	
Publicité dans le Bulletin	66 585,00—	
Ventes au numéro	17 056,00—	
Participation des auteurs aux frais d'impression	63 327,00—	
Tirés à part	12 285,00—	
Domiciliés (remboursements de charges)	29 046,00—	
Legs Süe	5 400,00—	
Intérêts bancaires	7 254,71—	
Règles de nomenclature (vente de fascicules)	454,00—	
Divers	465,00—	
TOTAL DES RECETTES		1 975 263,00 F
SOLDE DÉBITEUR		15 482,82—
		1 990 745,82—

DÉPENSES

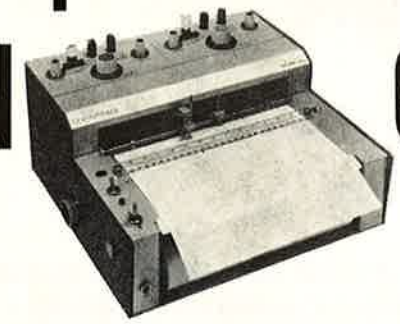
Dépenses générales de la Société		
Traitements et honoraires	304 965,59 F	
Remboursement de frais	23 311,00—	
Représentation et réception	26 535,87—	
Assemblée annuelle	7 977,50—	
Divisions	47 005,83—	
Sections	34 240,00—	
Prix	16 000,00—	
Frais de bureau	30 133,00—	
Imprimés divers	35 089,53—	
Lancement de l'Actualité Chimique	14 540,76—	
Matériel et mobilier	9 135,15—	
Amortissement de l'immeuble	50 000,00—	
Charges de l'immeuble	29 060,35—	
Legs Süe	2 472,00—	
Frais de banque	283,74—	
Divers	5 420,07—	
		636 170,39 F
Frais d'impression du Bulletin		
Composition, tirage et expédition	770 499,07—	
Papier	38 829,74—	
Provision pour achat de papier	55 165,00—	
		864 493,81—
Frais d'impression de l'Actualité Chimique		
Composition, tirage et expédition	353 707,93—	
Papier	136 373,69—	
		490 081,62—
TOTAL DES DÉPENSES		1 990 745,82—

SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1973.

Trésorerie au 31.12.1973		
Banque	268 525,03—	
C.C.P.	19 993,90—	
Caisse	352,97—	
		288 871,90—
Acomptes sur factures 1974 « Imprimerie Durand »		53 682,86—
Recettes 1973 à recevoir		253 877,00—
Cautionnement téléphone		275,00—
Perte sur exercice 1973		15 482,82—
		612 189,58—

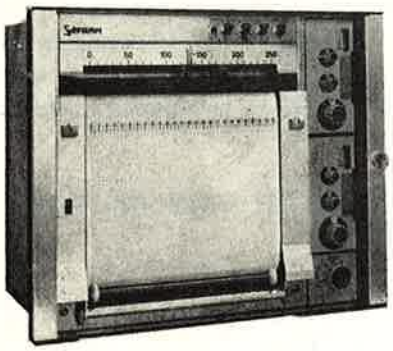
Pertes et profits sur exercices antérieurs	224 947,91—
Charges 1973 à payer	96 874,64—
Cotisations 1974 réglées en 1973	290 367,03—
	612 189,58—

quand vient l'heure du choix...



pensez aux enregistreurs potentiométriques de laboratoires, les plus vendus en france

SERVOTRACE
SERVORAC
à une ou deux voies
à partir de 10 µV/cm
jusqu'à 100 V
pleine échelle



SEFRAM

74, rue de la fédération
75739 paris cédex 15
tél. : 306.55.70 783.82.82
télex 27 271 F

Y 45

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 (280-28 Paris), à l'ordre de la Société Chimique de France.
Il ne sera pas délivré de facture.

1er CONGRÈS MONDIAL DE LA FILTRATION
14-17 MAI 1974

Maison de la Chimie à Paris

Le 1er Congrès Mondial de la Filtration, placé sous le patronage de la Fédération Européenne de Génie Chimique et de l'American Institute of Chemical Engineers, organisé par la Société de Chimie Industrielle, l'Association Nationale de la Recherche Technique, la Société Française de Filtration, le Groupe Filtration de la Fédération Européenne du Génie Chimique, avec le concours de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, se tiendra à la Maison de la Chimie du 14 au 17 mai 1974 et sera l'occasion d'une exposition spécialisée sur le matériel et les moyens de filtration.

Durant ces quatre jours, une cinquantaine de conférences seront prononcées par les plus éminents spécialistes des problèmes de filtration, sur les thèmes suivants :

Mardi 14 mai 1974

A. Fondamental

Mercredi 15 mai 1974

A. Fondamental (*suite*)

B. Automobile

Jeudi 16 mai 1974

C. Élimination dans les liquides

D. Récupération dans les liquides

E. Filtration des gaz

Vendredi 17 mai 1974

F. Osmose et ultrafiltration

L'exposition spécialisée accueillera cinquante firmes parmi les plus importantes sociétés traitant de filtration.

Nous vous invitons à parcourir les stands tout au long de ces journées.

Renseignements et inscriptions pour le Congrès

Société de Chimie Industrielle
80, avenue du 18-Juin-1940
92500 Rueil-Malmaison

Monsieur BARBE - Tél. 964.06.08

Renseignements pour l'Exposition

IDEXPO
116, avenue A.-Briand
92200 BAGNEUX

Tél. 657.13.13 Poste 2223

Sommaire

3 Point de vue
L'or : mythe fabuleux, refuge prosaïque
par Roland Guinier du Vignaud

7 Faisons le point
Photochimie. V. Applications industrielles des synthèses photochimiques
par Martin Fischer

14 Méthodes et techniques
Les hautes températures
par Robert Collongues

20 Enseignement
Les systèmes d'unités dans l'enseignement de la chimie physique structurale
par Maurice Pasdeloup

27 Pages d'histoire
A propos de Pasteur
par Chemicus

33 Les livres
Analyses des livres reçus

40 Communiqués et informations
Appels d'offres de la D.G.R.S.T.
La vie universitaire

44 Informations S.C.F.
Assemblée générale annuelle
Réunions
Communiqués S.C.F.
Nouveaux Membres
Compte rendu des séances des Sections régionales
Demandes et offres diverses
Sommaires des fascicules de mars-avril 1974 du B.S.C.F.

L'actualité chimique

publiée par la Société Chimique de France

mai 1974

numéro 5

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.

L'or : mythe fabuleux, refuge prosaïque

par Roland Guinier du Vignaud

Il ne se passe pas de jour sans que les journaux, les radios et les télévisions ne communiquent à la terre entière le bulletin de santé du plus prisé de tous les métaux : l'or. La moindre variation de ses cours, qui depuis plusieurs mois enregistrent hausses sur hausses, est une sorte d'événement, lequel concerne tous les hommes, même ceux qui ne possèdent pas le moindre petit jaunet. Car cette flambée des cours est, en grande partie due à l'effritement des monnaies en papier, à l'inflation qui les dévore, tandis qu'elle mine les économies des pays industrialisés, enfonce le Tiers-Monde dans sa pauvreté, et inquiète secrètement les États du camp communiste.
« *Quelle affaire ne fait point ce bienheureux métal, l'argent, maître du monde* » soupirait La Fontaine. Plus que jamais cette constatation est une réalité.

La royauté du dollar

Pourtant, à la fin de la deuxième guerre mondiale, un système monétaire international cohérent, qui concédait à l'or un rôle bien défini, avait été mis en place à Bretton-Woods. Entre les États signataires il y était décidé qu'aucune de leurs monnaies ne serait directement convertible en or. En revanche, elles pourront être échangées contre une autre monnaie, le dollar. Monnaie dite « de réserve », avec laquelle l'achat d'or sera possible. La valeur de chacune des monnaies étant définie par rapport à lui, ce métal devient par l'intermédiaire du dollar, l'étalon de change-or : le Gold Exchange Standard.
A cette époque (en 1944) où les combats font encore rage, où la balance penche franchement en faveur des Alliés, toutes les économies sont en faillite, toutes les monnaies ruinées. Sauf le stable escudo portugais qui ne représente rien, et le franc de la Suisse environnée de champs de bataille, qui ne pèse pas lourd non plus. Seul le dollar est roi. L'or même pâlit à ses côtés. En effet, dans ce monde bouleversé il ne vaut pas grand chose, car il est quasi intransportable. Pour un lingot expédié de Lisbonne à New York, le coût de l'assurance compte tenu des risques encourus est égal à sa valeur. Dans ces conditions...
Pour reconstruire leurs pays ravagés, les gouvernements se lancent dans la course aux dollars ; celle-ci devait durer une vingtaine d'années. Jusqu'au jour où les pays industrialisés remis à neuf et enrichis, eurent à leur tour une monnaie forte. A partir de ce moment-là, la monnaie américaine (la seule qui aux termes de l'accord de

Bretton-Woods, rappelons-le, permettait d'acheter de l'or à 35 dollars l'once troy de 31, 1035 g) perd une grande partie de ses attraits. D'autant que Washington soucieux d'arrêter l'hémorragie de son métal précieux, le 15 août 1971 « gèle » ce qui reste de ses réserves amoindries (en 26 ans elles se sont réduites de 25 à 10 milliards de dollars), en déclarant sa monnaie inconvertible. Depuis longtemps la plupart des grandes banques centrales se gardaient bien de présenter à Washington leurs dollars de plus en plus pléthoriques, contre lesquels, théoriquement, ils pouvaient obtenir de l'or. Cet accord tacite ne présageait rien de bon, et une situation aussi ambiguë ne pouvait durer : le montant des dollars en circulation hors des États-Unis représentant alors plus de six à sept fois sa contrevaleur disponible.
Il était réaliste d'en tirer les conséquences. Et même d'aller plus loin pour rééquilibrer une balance commerciale chancelante. C'est ce que le Président Nixon a fait quatre mois plus tard, le 18 décembre 1971, en dévaluant le dollar de 7,9 %, ce qui impliquait le relèvement du prix de l'once d'or de 35 à 38 dollars. Malgré tous les clairvoyants qui avaient prévu cet événement, la nouvelle fit sensation. Nul n'avait touché à la parité de la monnaie américaine depuis 37 ans !
Mais tout le système mis sur pied en 1944 était par terre. Ses principes : parités fixes entre les monnaies, libre convertibilité, définition de leurs poids d'or sur un prix libellé en dollars, étaient foulés aux pieds. Une grande bourrasque s'abattait sur l'ensemble des économies. Depuis ce jour, la plupart des monnaies se sont mises à flotter entre elles, leur valeur étant déterminée au jour le jour. Certaines sont dévaluées, d'autres réévaluées. C'est le désordre.

Les raisons de la « ruée »

On ne saurait donc être surpris devant l'effritement du pouvoir d'achat de toutes les monnaies alors qu'au marché libre l'once d'or, après avoir allègrement franchi le sommet symbolique de 100 dollars, avoisine les 180 dollars, et pourquoi pas demain les 200 ?
Cette ruée sur le métal jaune, outre celles énumérées déjà, a de nombreuses autres raisons.
Jusqu'à ces derniers temps les banques centrales européennes regorgeaient de dollars dont elles ne savaient trop que faire. Elles en auront bien besoin maintenant pour régler aux États pétroliers, principalement arabes, leurs achats d'or noir, dont le prix a augmenté de 400 % depuis le 1er janvier 1974 (*). Mais ces États n'ont pas, tant s'en faut, les capacités d'accueil pour investir ces énormes capitaux. Le monde occidental verra revenir chez lui une bonne partie de ces « arabo-dollars », en quête de fructueux placements. Le courant est déjà bien amorcé. Au gonflement des liquidités en papier s'ajoutera l'influence des « euro-dollars », ces capitaux naturalisés européens, à l'affût de toutes les spéculations possibles. Par ce terme « d'euro-dollars » on entend les dollars disponibles déposés dans les banques en dehors des États-Unis, ou encore les créances détenues par l'Europe. En outre, d'après les dernières estimations, les firmes multinationales ont 165 milliards de dollars d'actifs répandus dans le monde, en dehors de leur pays d'origine. La majorité d'entre elles sont américaines.
C'est sur ce vaste marché que les premières tensions sont apparues. En effet, lorsque Washington pour tenter de juguler l'inflation a imposé des restrictions de crédit à ses ressortissants, les banques américaines ont cherché des capitaux à l'extérieur, contribuant ainsi à amorcer la hausse irrésistible des taux d'intérêt.

Des déficits en série

Devant la baisse constante du pouvoir d'achat des monnaies, les États arabes ressentent la soif de l'or, au moins autant que les pays industrialisés. En effet, quand ils satisfont les besoins en pétrole de ceux-ci, ils reçoivent en échange du papier dont la valeur se déprécie chaque jour davantage. Tandis que l'épargnant occidental entasse ses napoléons ou ses souverains dans les bas de laine, les émirs collectionnent les barres d'or de 12 kg, et ils ne sont pas les seuls.
Les banques centrales des pays riches, qui détiennent de grandes quantités d'or, gardent jalousement ce pactole dans leurs caves. Officiellement coté à 42 dollars l'once, l'or vaut quatre fois plus sur le marché libre. Pourquoi donc en vendraient-elles pour faire baisser les prix si tôt ou tard, comme les principaux détenteurs le souhaitent plus ou moins secrètement, l'or sera officiellement revalorisé ?
La réalisation rapide de cette espérance occupe une grande importance dans l'esprit des responsables financiers.
L'OCDE prévoit en effet qu'en 1974 les balances des paiements des nations industrialisées prendront de rudes coups : 3,5 milliards de dollars de déficit pour la France, 4 milliards pour les États-Unis, 5,5 pour l'Italie, 7,5 pour le Japon et 8 pour la Grande-Bretagne. Situation moins catastrophique qu'on ne peut l'imaginer, car les encaisses-or de la plupart d'entre elles sont importantes. Au cours officiel (très bas donc) les États-Unis en détiennent pour plus de 11,5 milliards de dollars, l'Allemagne Fédérale pour presque 5 milliards, la France 4,2, la Suisse 3,5, l'Italie 3,4 ; les Pays-Bas 2,29 ; la Belgique 1,7 ; et le Royaume-Uni, parent pauvre, n'en possède que pour 800 millions.
Si on multiplie ces chiffres par quatre, cinq ou six, des sommes considérables seraient ainsi dégagées, l'or se remettrait à circuler, la spéculation serait jugulée. En résumé, tout irait bien dans le meilleur des mondes possibles si les monnaies n'étaient aussi débiles et l'inflation si forte. Pour 1974, dans les pays industrialisés on prévoit une hausse des prix « moyenne », si tout va bien, de 8 à 12 %. Il y a peu de temps encore, quand ce taux dépassait 3 % aux États-Unis et 6 % en Europe, on criait casse-cou ! Aujourd'hui les pays capitalistes s'accommodent de hausses bien supérieures, chacun priant le ciel que les voisins fassent plus de « bêtises » que lui, afin de vendre moins cher que le concurrent.
Dans ces conditions, la fièvre de l'or a même atteint les Américains, jusqu'à présent les plus raisonnables. La loi leur interdisant de détenir de l'or, sauf sous formes de médailles ou pièces de collection, la « vocation » numismatique s'est répandue là-bas comme une épidémie de fièvre jaune.
Dans ces conditions on peut estimer que les gouvernements, en manquant de rigueur, ont lâché une machine infernale, dont ils contrôlent de moins en moins les effets.

Prudence des pays producteurs

A ces multiples facteurs d'augmentation de l'or s'ajoute l'attitude des pays producteurs. Ils se divisent en deux catégories. Dans la première se comptent tous ceux dont la production du précieux métal est devenue un secret d'État, et donc absente des statistiques. Depuis 1933 c'est le cas de l'Union Soviétique suivie des pays de l'Est, de la Chine et de la Corée du Nord, depuis 1944. Avant 1966, leur part dans l'offre mondiale était de 25 %. Après cette date les ventes se sont arrêtées pendant deux ans, et sont devenues intermittentes par la suite.

(*) D'après une étude de M. Jean-Marie Chevalier, auteur du « *Nouvel enjeu pétrolier* » (Calmann-Lévy), les coûts réels du pétrole en 1974 s'élèveraient à 44 % du prix effectivement payé par les consommateurs. Sur chaque tonne vendue, les pays producteurs empocheraient 32,1 %, les sociétés 17,7 %, et le fisc français 38,4 %. Le reste étant partagé entre les frais de distribution, de raffinage, de transport et de production. Ces calculs tendent à démontrer que les augmentations ne profitent pas seulement aux pays producteurs.

Dans la deuxième catégorie en tête se trouve le « colosse en or » qu'est l'Afrique du Sud, avec une production de 27,4 millions d'onces en 1973 (soit 852,2 tonnes, 63 % du métal produit dans le monde non communiste cette année-là), suivie pour la même période du Canada (63,2 t.), des États-Unis (33,4 t.), du Japon, de l'Australie, du Ghana, des Philippines, de la Rhodésie, de la Colombie, du Zaïre et du Mexique.
Depuis les hausses de l'or, l'attitude commune des plus importants de ces producteurs est la rétention L'URSS vend au fur et à mesure de ses besoins, en quantité limitée quand les cours sont au plus haut sur le marché de Zurich. Cette place suisse tend d'ailleurs à supplanter celle de Londres, depuis plusieurs années l'Afrique du sud y commercialise une quantité croissante de sa production. Zurich est contrôlé par les trois principales banques helvétiques qui ont constitué une réserve de régulation.
En 1973, l'Afrique du Sud a volontairement baissé sa production de 14 %. Cela s'explique et se comprend. Le prix de plus en plus attrayant de l'or fait que les mines pauvres deviennent rentables. En revanche, les producteurs ont tout intérêt à laisser les exploitations riches en demi sommeil. Ceci pour ne pas peser sur les cours et garder disponibles de solides réserves. Si l'or baisse, l'exploitation des mines à maigre rendement sera arrêtée, et celle des mines riches réactivée. Si l'or continue de monter, ce qui est fort probable, le minerai non encore exploité prendra une valeur potentielle accrue. Dans les deux cas, les producteurs sont gagnants.
Même raisonnement pour l'Union Soviétique dont les réserves prouvées sont énormes, sans compter celles qui sont encore enfouies sous la terre gelée de Sibérie. Tous les experts s'accordent pour dire que le plus fabuleux Eldorado de demain ou d'après-demain est là, sous la neige glacée.

Le cas de la France

Dans cette chaîne dorée qui entoure le monde, le maillon que représente la France pèse lourd. Nos compatriotes aiment l'or, chacun le sait. Leur sens des économies, une prudence et une méfiance toute paysanne, le souvenir douloureux de désastres et de spoliations en série, l'effondrement spectaculaire des actions de Law, des assignats, les krach industriels et financiers, les dévaluations, toutes ces catastrophes les incitent, depuis des générations à prendre des précautions.
Dans les coffres, les bas de laine, les lessiveuses, entre les draps, sous le vieux chêne, des millions de napoléons, des milliers de lingots sont cachés. D'après les experts internationaux, la thésaurisation française, à elle seule, représente le quart de toute la thésaurisation mondiale, soit 6 000 tonnes d'or ou 8 milliards de dollars au prix officiel de l'once, et près de 30 milliards aux cours actuels moyens de marché libre. S'ajoutent à cela les 3 000 tonnes d'or détenues par la Banque de France, elles valent 15 milliards de dollars au prix du marché libre. Une fortune qui dort, mais pourrait bien un jour se réveiller.

Une organisation originale

Chez nous, la structure du marché de l'or ne manque pas d'originalité. Au départ c'est un marché fermé. C'est-à-dire qu'il est théoriquement interdit d'y importer ou d'en exporter le moindre morceau de métal. Des dérogations sont accordées pour satisfaire certains besoins industriels dans la joaillerie et la dentisterie, par exemple. Il faut aussi compter avec la fraude. Des réseaux de passeurs bien organisés permettent d'obtenir de confortables bénéfices lorsque la différence des cours, entre Paris et les autres places (Londres, Zurich, entre autres), est substantielle.
En revanche, sur ce marché qui fonctionne en vase clos, le plus grand libéralisme règne, et c'est même là qu'il a trouvé un de ses derniers refuges. Depuis 1948, non seulement l'achat, la détention, la vente de l'or sont entièrement libres, mais encore ces tractations bénéficient de l'anonymat, et sont dispensées de toutes TVA, impôts ou autres taxes, ce qui n'est pas le cas pour des matières précieuses comme l'argent ou le platine.
L'intermédiaire (banque, agent de change, courtier) se contente de percevoir une commission dont le taux (qui se négocie) varie de 0,5 à 1 %. Dans ces conditions, on comprendra que les 500 millions de louis ou napoléons frappés par tous les régimes de 1792 à la IIIe République incluse, puissent alertement circuler d'une poche à l'autre dans un agréable régime de liberté. Il en va d'ailleurs de même pour les barres, les lingots, et les pièces étrangères.
Notons que toutes les pièces frappées sous l'Ancien Régime ou pendant la Révolution sont du ressort de la numismatique et qu'elles ont beaucoup plus de valeur que celles négociées quotidiennement à la Bourse, où ne sont admises que les monnaies frappées après le 28 mars 1803. Voici pourquoi : en ce début du XIXe siècle le bimétallisme règne. Bonaparte Consul et homme d'ordre comme chacun sait, décide de fixer un rapport de valeur précis entre l'or et l'argent métal. C'est la loi du 7 germinal an XI, destinée à supprimer la confusion qui régnait jusque-là dans ce domaine. Il faut souligner cependant, que dans le lot des napoléons et des louis courants, certaines pièces (celles de 5 et 40 francs notamment) ont été émises en petite quantité. Leur rareté fait que leur cours est bien supérieur à celui du marché. L'intérêt bien compris impose à l'heureux possesseur d'un vieux « bas de laine » de savoir trier ce qu'il y a dedans. Il est peut-être rempli de très bonnes surprises.

D'où vient l'or « français » ?

Il est pratiquement impossible d'établir la provenance matérielle de l'or détenu en France.
Jadis l'Europe regorgeait de métal jaune. La Gaule, notamment, recélait de riches gisements un peu partout, les plus abondants étant aux mains des tribus Arvernes et Helvètes qui exploitaient les sables du Rhin, entre Bâle et Mayence.
Aux alentours des années 60 avant J.C., Rome se trouve face à de gros ennuis financiers. Pour les surmonter César décide de conquérir les Gaules et l'Ibérie dont les sous-sols ont largement de quoi combler les coffres vides des triumvirs (César, Pompée et Crassus). En huit ans l'opération est menée à bien. Après quoi les territoires conquis sont mis en coupe réglée. Des milliers de travailleurs, d'esclaves, de prisonniers, s'affairent dans les mines. La récolte est riche. Qu'on en juge : à la suite d'une victorieuse campagne d'été, Jules César que l'euphorie rend généreux fait distribuer 200 pièces d'or à chacun de ses soldats.
En Espagne, César et Auguste son successeur entreprennent une exploitation des gisements aurifères systématique mais peu rationnelle et dévastatrice, même si les résultats sont féconds. La production ibérique égale rapidement celle des autres provinces de l'empire : 6 700 kg par an. Comme entre temps César s'est emparé du trésor des Ptolémées (1 000 tonnes d'or pur), Rome croule sous le métal précieux, et la minorité prospère devient de plus en plus riche. C'est une frénésie, on cherche et trouve de l'or partout en Europe, dans les Carpathes, les Alpes orientales, la Bohême, la plaine du Pô...
Cet or permet aux patriciens d'acquérir sans compter les soies et les épices d'Orient dont ils raffolent. C'est ainsi que l'or de nos ancêtres après avoir été pillé par les Romains va enrichir l'Orient. Voilà pourquoi il a disparu de notre sous-sol et du lit de nos rivières. Dès l'an 500, il n'y a plus en Occident d'exploitations capables de fournir le métal précieux nécessaire à la frappe des monnaies. Il faudra attendre les croisades, la découverte des Amériques, la conquête de la Californie pour qu'un or neuf vienne plus tard prendre le relais.
Il reste encore en France quelques vestiges de cet Eldorado

dans lequel César et ses successeurs puisèrent sans vergogne. Jusqu'à 1939, cinq mines y étaient exploitées. Aujourd'hui une seule reste en activité, à Salsigne dans l'Aude. Sa production est en moyenne de 1 800 kg d'or par an. Malgré les coûts d'exploitation élevés, cette mine jusqu'alors déficitaire est devenue rentable depuis que chaque once du métal extrait a dépassé le seuil des 150 dollars.
Pour remettre en chantier les mines abandonnées, et éventuellement en ouvrir d'autres (des recherches sont effectuées dans le sud de la Haute-Vienne et en Dordogne), il faudrait que le prix de l'or soit maintenu à un haut niveau pendant plusieurs années. Ce qui n'est pas inconcevable, nous verrons plus loin pourquoi.
Il ne faut cependant pas se faire d'illusions, la France ne sera plus jamais la grosse productrice d'or qu'elle fut du temps des Gaulois. La teneur en or de nos mines qui va de 2 à 15 gr par tonne de minerai est sans doute égale à celle des gisements moyens d'Afrique du Sud (du plus riche il est extrait 31,2 gr d'or par tonne), mais les conditions d'exploitation ne sont pas les mêmes. Le coût élevé de la main-d'œuvre, la qualité inégale du minerai, les difficultés rencontrées pour le traiter, l'irrégularité des filons, la relative exiguïté des placers, tout donne à penser que l'exploitation du métal précieux restera marginale dans l'économie du pays.

La hausse de l'or sera-t-elle durable ?

Dans un domaine où par période, la psychose des foules l'emporte sans effort sur la logique, et parfois sur l'intérêt bien compris, il est difficile de faire des prévisions.
Le rapide enchérissement de l'or n'est ni le fruit d'une aberration collective, ni d'une extravagance de l'histoire, ni d'un complot de spéculateurs. En effet, compte tenu de l'ensemble des facteurs que nous avons énumérés, force est de constater que de toutes les matières premières l'or, ce métal si « précieux » a le moins augmenté avec... la laine et le plomb ! Son bond est spectaculaire parce que tout le monde a les yeux fixés sur ce soleil, qui nous cache de belles lunes. Jugez-en.
Prenons pour base les cours des principales matières premières, tels qu'ils étaient affichés en 1934, date à laquelle les États-Unis ont fixé le prix de l'once troy de l'or à 35 dollars.
De 1934 au tout début de 1974, l'or est passé de 35 dollars l'once à 160 (coefficient de hausse 4,6), tandis que l'argent-métal dans ce même laps de temps passait de 50 cents l'once à 500 (coefficient 10), le boisseau de maïs de 40 cents à 304 (7,6), l'étain de 50 cents la livre à 300 (6,6), le cuivre de 9 cents la livre à 98 (10,9), et le cacao de 5 cents la livre à 62 (12,4).
Ce rapide survol démontre amplement que par rapport aux autres matières premières le prix de l'or se traîne, pourtant on ne parle que de lui. A preuve cet article...
Il est raisonnable de penser que ce prix s'alignera sous peu sur le taux moyen de l'augmentation générale des autres produits de base : soit au coefficient 6. Sa valeur sextuplée représentant alors 210 dollars l'once. C'est à partir de ce seuil que les thésauriseurs pourront penser à s'en séparer, sauf si la conjoncture internationale reste inquiétante. Dans ces conditions l'or restera la valeur refuge qu'il a toujours été dans les époques incertaines.
Bon refuge dans les tempêtes, l'or est un mauvais placement par temps calme.
Imaginons qu'en 1949 M. Martin ait transformé son capital en or. Pendant seize ans, non seulement la valeur de celui-ci n'a pas varié, mais il a perdu en moyenne 6 % d'intérêts par an. Il faudra que son propriétaire attende 1970 pour que le napoléon, acheté 50 francs vingt-deux ans plus tôt, vaille 100 francs écornés.
En revanche, M. Durand a placé ce même capital à 6 % d'intérêts composés. A ce taux un capital double nominalement tous les douze ans. La différence est grande et la perte de M. Martin (sur 22 ans !) pratiquement impossible à rattraper.
Les plus beaux raisonnements, les démonstrations les plus claires, n'enlèveront ni aux soleil ses rayons ni aux jaunets leur éclat. Il ne reste plus qu'à comparer l'or aux bouées de sauvetage. Quand le bateau file droit elles ne servent à rien, et sont inutiles à la marche du navire. Quand l'esquif devenu frêle sous la bourrasque fait mine de sombrer...

Photochimie

V. Application industrielle des synthèses photochimiques

par Martin Fischer
(*BASF Aktiengesellschaft*, 67 *Ludwigshafen/Rhein Hauptlaboratorium*)

Un grand nombre de réactions photochimiques connues à ce jour a trouvé une application sous une forme ou une autre. Je me propose uniquement d'exposer dans cet article l'utilisation préparative des synthèses photochimiques. Il n'est pas possible, ici, d'aborder dans le détail d'autres aspects importants de ces réactions, par exemple la photographie, la photopolymérisation et la photoréticulation, la photopolymérisation et la photodégradation des matières plastiques, le blanchiment optique de fibres et la luminescence en chimie. Il est évident que la synthèse photochimique d'un produit industriel n'est envisagée que si on ne peut utiliser les moyens de synthèse habituels généralement plus avantageux. (Exemple : Vitamine D 3 à partir de la déhydrochlorestérine). Dans de nombreux cas limites (par exemple, l'oxime de la cyclohexanone à partir du cyclohexane), on ne peut choisir entre une réaction à l'aide de la lumière ou un procédé de production non photochimique qu'après avoir minutieusement examiné les nombreux paramètres qui influencent la synthèse.

1. Sources de lumière et frais d'irradiation

La rentabilité de presque toutes les photosynthèses dépend évidemment de la disponibilité du partenaire de réaction qu'est la lumière. Grâce au perfectionnement des lampes à mercure à bonne capacité de rendement, on est parvenu au cours des deux dernières décennies à faire de notables progrès dans le domaine de l'obtention, à bas prix, de lumière d'une certaine longueur d'ondes.

1a. Lampes à mercure à haute pression.

Les sources les plus répandues dans les photosynthèses industrielles sont des lampes à mercure à haute pression (1) (Fig. 1) pouvant atteindre une consommation de 60 KW. Ces tubes à décharge émettent le spectre de raies caractéristique du Hg. La figure 2 montre l'émission de lumière d'une lampe à mercure de 40 KW que l'on trouve dans le commerce au prix de 3 500 F, (en ordonné des watts sur l'échelle de gauche et des quanta molaires/h

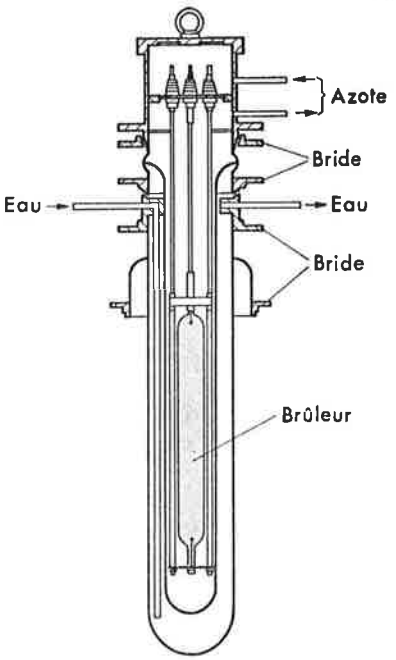


Figure 1.
Lampe de 40 kW avec son manchon de refroidissement.

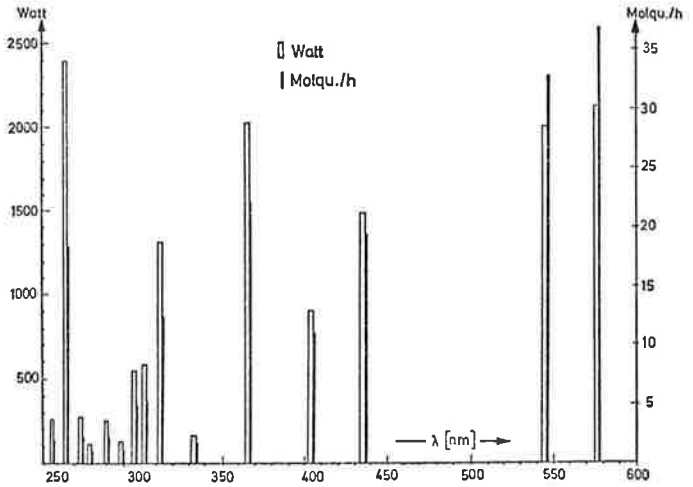


Figure 2.
Émission lumineuse d'une lampe à mercure de 40 kW.

sur l'échelle de droite). On peut, par exemple, en conclure que l'exploitation limitée au domaine des longueurs d'onde comprises entre 310 à 370 nm d'une telle lampe, permettra de synthétiser 26,1. φ de produit de réaction par heure. (φ = rendement quantique en produit). Pour φ = 0,8 et à un poids molaire de 120, correspondent 20 tonnes par an.
Dans cet exemple, on prévoit 1,42 F/kg de frais d'électricité et 0,23 F/kg pour l'amortissement de la lampe (voir également le tableau 1).

1b. Lampe à mercure à haute pression dopée

Par addition d'halogénures métalliques, on obtient un affaiblissement de l'intensité des raies du mercure en particulier dans la région des courtes longueurs d'ondes et l'apparition de longueurs d'ondes caractéristiques du métal. Les raies d'émission les plus fortes obtenues par dopage à l'iodure de thallium ou à l'iodure de gallium sont respectivement de 535 et de 417 nm (Figure 3).
Si l'on calcule les frais de la photo-oximation du cyclohexane décrite ci-dessous, au moyen d'une lampe de 40 KW dopée à l'iodure de thallium, on atteint les sommes de 0,35 F pour les frais d'électricité et de 0,10 F pour l'amortissement de la lampe par kg d'oxime de la cyclohexanone (φ = 0,8, λ 400-550 nm). Comparé aux chiffres précédents, le

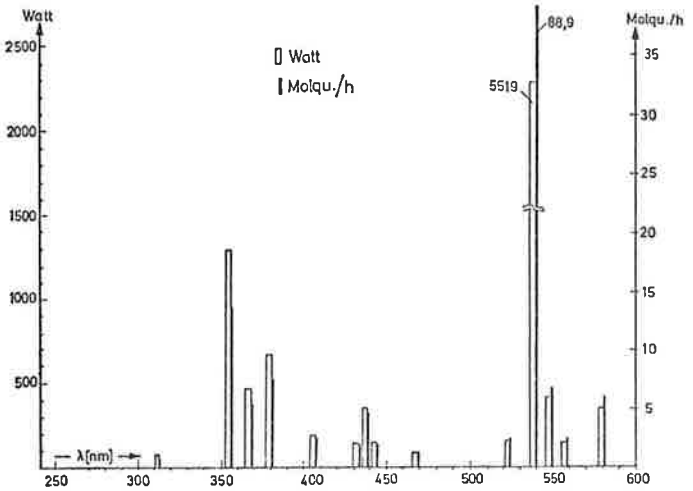


Figure 3.
Émission lumineuse d'une lampe à mercure à haute pression, de 40 kW, dopée à l'iodure de thallium.

résultat est plus avantageux : il est dû au fait que les quanta de lumière des grandes longueurs d'onde sont moins chers que ceux des courtes longueurs d'onde puisque l'énergie qu'ils renferment est plus petite. Dans le tableau 1 figurent d'autres indications sur le coût de l'irradiation.

Tableau 1.

Coût de l'irradiation.

Coûts	TQ 40 055.200 (1)	SCAM 40 kW-thallium (2)
Énergie électrique (3) (F/h)	3,52	3,52
Amortissement de la lampe (4) (F/h)	0,58	0,56
Somme globale des frais de fabrication (F/h)	4,10	4,08
Frais par jour (5) 254 nm (F/quanta/mole)	0,23	(6)
Frais par jour 265-313 nm (F/quanta/mole)	0,10	(6)
Frais par jour 366 nm (F/quanta/mole)	0,18	(6)
Frais par jour 405-436 nm (F/quanta/mole)	0,14	0,46
Frais par jour 536 nm (F/quanta/mole)	(6)	0,05
Frais par jour 546-579 nm (F/quanta/mole)	0,06	0,27

(1) Fabricant : Quarzlampen GmbH, Hanau.
(2) Fabricant : Compagnie Électro-Mécanique, Établissements S.C.A.M., Paris.
(3) kWh : 0,088 F.
(4) Prix d'une lampe de rechange/temps de service en heures.
(5) Lorsqu'on exploite des domaines de spectres plus grands, les frais par quanta/mole sont bien plus bas que dans les cas ci-dessus.
(6) Pas d'émission.

1c. Lampe à mercure à basse pression

Pour des rayonnements U.V. de courtes longueurs d'onde, on peut utiliser, outre les lampes à haute pression, des lampes à mercure à basse pression rayonnant 30 % environ de l'énergie électrique captée, sous forme de lumière monochromatique de longueur d'onde 254 nm. Le degré d'efficacité relativement élevé de ces lampes est obtenu par un volume 20 fois supérieur à celui des lampes à haute pression. On réalise des photoréactions nécessitant peu de lumière, par exemple des réactions de radicaux, avec des lampes à fluorescence de très faible intensité (tubes phosphorescents).

1d. Refroidissement de la lampe

Pour exploiter à fond le rayonnement de la lumière, il faut plonger la lampe par le haut dans le milieu réactionnel (Figure 4). Pour éliminer la chaleur de la lampe (notamment les rayons I.R.), on pourvoit le brûleur d'une enveloppe réfrigérante d'eau à double paroi (Figure 1). Pour éviter l'encrassement du réfrigérant, par exemple par formation d'algues, il faut que l'eau réfrigérante soit mise en circuit fermé et contre-réfrigérée par un échangeur de chaleur. Un cycle réfrigérant fermé permet, en outre, d'éliminer le rayonnement de lumière de longueurs d'ondes non désirées par des additifs absorbant la lumière (par exemple le nitrite de sodium) que l'on ajoute à l'eau réfrigérante.

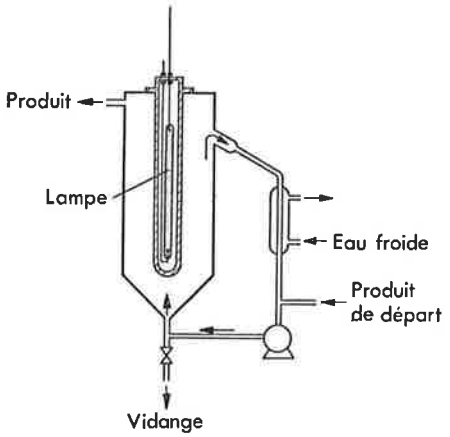


Figure 4.
Installation d'une lampe à immersion.

2. Photoréacteurs

L'adaptation d'une synthèse photochimique de laboratoire à l'échelle industrielle est réalisable le plus simplement par agrandissement de l'appareillage des lampes à immersion utilisées dans les laboratoires. La capacité que peut atteindre un réacteur est évidemment limitée par la capacité des sources de lumière disponibles de nos jours. Pour l'élaboration d'un projet de réaction photochimique industrielle, il faut tenir compte des points suivants :

2a. Source de lumière

Il faut choisir la source de rayonnement de façon que les fréquences d'émission correspondent le plus précisément possible aux fréquences d'absorption des produits de départ de la photoréaction. On peut éliminer les rayonnements U.V. de courtes longueurs d'onde en ajoutant des additifs absorbant la lumière à l'eau réfrigérante des lampes ou en utilisant des tubes réfrigérants en verres possédant des plages absorbantes de longueurs d'onde bien définies (par exemple Solidex : environ 280 nm).

2b. Sensibilisation

Lorsque l'utilisation d'un sensibilisateur est possible il doit absorber afin que l'on puisse pleinement exploiter la lumière de grande longueur d'onde, peu chère, et si possible les longueurs d'ondes les plus élevées (au maximum 550 nm).

2c. Décomposition

S'il est impossible d'éviter une décomposition photolytique des produits réactionnels (à cause des spectres d'absorption correspondants), il faut voir jusqu'à quel degré de décomposition la réaction est encore possible.

2d. En continu ou en discontinu ?

Une irradiation continue, pendant laquelle le photoréacteur reçoit un courant constant de produits de départ et évacue une partie correspondante de la solution exposée, est seul réalisable lorsque les produits réactionnels peuvent être séparés en continu, sans grandes difficultés, des produits réactionnels non transformés.

2e. Capacité

On peut calculer la capacité que l'on peut atteindre avec une lampe donnée à partir des quanta absorbés par heure, du rendement quantique et du rendement en produit (voir précédemment).

2f. Répartition de l'intensité de la lumière dans le photoréacteur

Selon la formule : $d = 1/\varepsilon . c$[cm],
il est possible de trouver l'épaisseur de la couche d dans laquelle 90 % de la lumière d'une longueur d'onde adéquate sont absorbés (ε = coefficient d'extinction molaire, c=concentration en moles l^{-1}). Dans le cas d'un rayonnement U.V., cas qui se présente relativement souvent, l'épaisseur d du fluide entre le réfrigérant de la lampe et la paroi du réacteur est inférieure à 0,1 cm. Cette couche doit être maintenue aussi petite que possible. Pour un débit trop turbulent, il faut utiliser une pompe de circulation afin de garantir un échange rapide dans la couche de fluide au contact du réfrigérant de la lampe. Si l'épaisseur de la couche de fluide est trop petite pour assurer une grande absorption de lumière il est possible de remédier à cette situation en revêtant la paroi interne du photoréacteur d'une surface réflectrice, de telle sorte que la lumière que la solution a laissé passer, soit à nouveau guidée vers le système de réaction.

2g. Élimination de l'énergie de rayonnement et de la chaleur de réaction

La température, dans le photoréacteur, peut être maintenue constante par pompage de la solution de réaction à travers un réfrigérant (Figure 4) ou en équipant le réacteur lui-même de surfaces réfrigérantes.

2h. Sécurité

Les lampes à mercure à haute pression (600-800 °C), activées par haute tension peuvent être une source

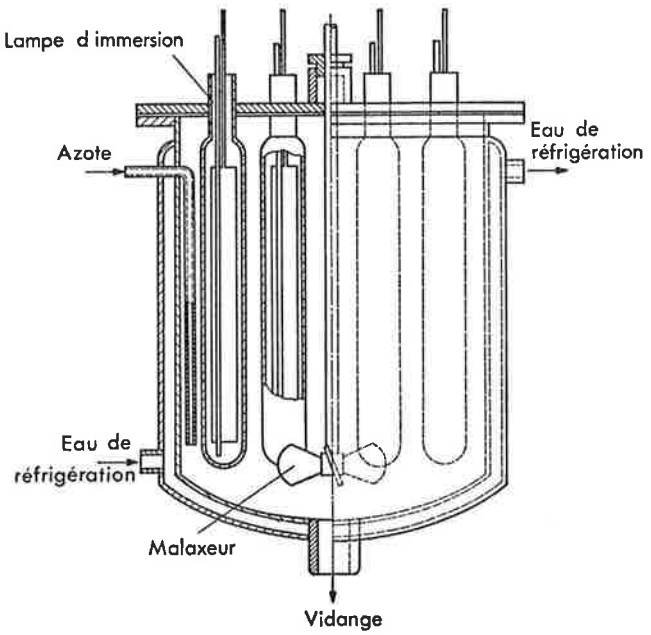


Figure 5.
Réacteur à plusieurs lampes pour photoréactions en phase fluide homogène (tiré de « Kirk-Othmer », volume 15, page 347).

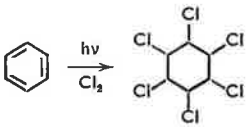
d'incendie pour les vapeurs de solvants organiques. Afin de réduire les risques, on utilise la lampe en atmosphère d'azote et on prévoit un arrêt automatique en cas de défection. Il faut également tenir compte du fait que les tubes réfrigérants des lampes ne doivent être exposés qu'à des pressions moyennes venant du mélange réactionnel ainsi que du liquide réfrigérant.
Si le rayonnement d'une seule lampe ne suffit pas pour un procédé photochimique à grande échelle, on se servira d'un réacteur à plusieurs lampes, tel qu'il est esquissé sur la figure 5. Pour assurer un malaxage suffisant, on utilise un mélangeur monté au centre de l'appareil [disposition géométrique des lampes, voir (2)].

3. Réactions radicalaires induites par irradiation

Les premières synthèses photochimiques réalisées dans l'industrie furent des réactions radicalaires, en particulier des chlorations, sulfochlorations et sulfoxydations. La lumière sert d'agent pour la génération des radicaux. L'induction photochimique des processus radicalaires, comparée à l'utilisation de générateurs de radicaux thermo-instables (peroxydes ou composés azoïques) présente l'avantage d'atteindre des vitesses de réaction suffisantes même à basses températures. On peut éviter plus facilement les réactions secondaires. Étant donné que par quantum de lumière absorbée, dans des conditions industrielles, plusieurs centaines ou même plusieurs milliers de molécules rentrent en réaction, des sources de lumière relativement faibles sont suffisantes. Pour des réactions en chaîne radicalaires une forte densité de rayonnement n'est pas rentable car la présence, en concentration croissante, de générateurs de radicaux nouvellement formés, augmente la probabilité de rupture de chaîne par recombinaison.

3a. Photochloration

On induit la photochloration par dissociation photochimique du chlore en atomes qui donnent naissance à des chaînes de réactions soit par substitution d'hydrogène, soit par addition sur des doubles liaisons. Est d'importance fondamentale dans l'industrie, la chloration de benzène en plusieurs hexachlorohexanes stéréoisomères parmi lesquels l'isomère γ trouve une application répandue comme agent insecticide sous le nom de Gammexan (Lindan).



Comparée à la chloration thermique du benzène, la chloration photochimique présente l'avantage suivant : on peut opérer à basse température favorisant ainsi la formation de l'isomère γ désiré. Le réacteur à serpentins (3) (Figure 6) équipé de lampes fluorescentes, développé par la Ethyl Corporation est particulièrement bien adapté pour la synthèse du Gammexan.
Pour contrôler efficacement la température, on fait circuler la quantité nécessaire de la solution de réaction dans les deux premiers tiers des serpentins. Une partie du liquide circule dans les derniers segments de tuyau dans lesquels le chlore dissous est largement consommé jusqu'à élimination totale. Stauffer a également décrit une synthèse en continu de Gammexan (4).

Chez Phillips Petroleum, on réalise la photochloration industrielle des paraffines normales (de C_{11} à C_{14}) par

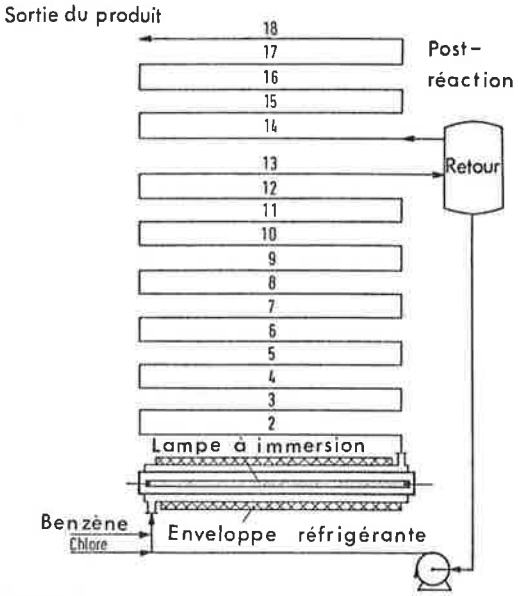


Figure 6.
Réacteur à serpentins pour réactions photochimiques de radicaux.

mélange de monochlorures dans un réacteur à deux étapes (5). La réaction photochimique a lieu dans des tubes de verre Vycor de 7,6 cm de diamètre et 1,5 m de long ; ces tubes sont exposés à la lumière d'une lampe à vapeur de mercure moyenne pression (7,5 kW). Un réflecteur cylindrique en aluminium poli assure une bonne exploitation de la lumière. La capacité du photoréacteur est de 2 000 tonnes par an environ.

D'autres réactions importantes sur le plan industriel sont la synthèse du trichloro-1,1,1 éthane à partir du dichloro-1,1 éthane (6)

$$CH_3CHCl_2 \xrightarrow[Cl_2]{h\nu} CH_3CCl_3$$

et la chloration du toluène en chlorures de benzyle et de benzale et, surtout, en benzotrichlorure (7).

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[Cl_2]{h\nu} C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow[Cl_2]{h\nu} C_6H_5CHCl_2 \xrightarrow[Cl_2]{h\nu} C_6H_5CCl_3$$

3b. Sulfochlorations et sulfoxydations photochimiques

L'action du chlore et de l'anhydride sulfureux sur les hydrocarbures aliphatiques donne la réaction suivante initiée par la photolyse du chlore

$$\begin{aligned} Cl_2 &\xrightarrow{h\nu} 2\,Cl^\bullet \\ RH + Cl^\bullet &\longrightarrow R^\bullet + HCl \\ R^\bullet + SO_2 &\longrightarrow RSO_2^\bullet \\ R-SO_2^\bullet + Cl_2 &\longrightarrow RSO_2Cl + Cl^\bullet \end{aligned}$$

Le groupement sulfochlorure est réparti statistiquement sur la chaîne carbonée. Les sulfochlorures aliphatiques à chaîne longue préparés industriellement sont utilisés comme produits auxiliaires pour le tannage, comme détergents après saponification, comme plastifiants après estérification par des phénols, comme agents émulsifiants après réaction avec l'ammoniaque, comme agents anti-corrosifs et, après transformation, comme produits auxiliaires dans l'industrie textile et l'industrie du papier (8). En plus des acides sulfoniques d'hydrocarbures à longue chaîne utilisés comme détersifs, agents d'émulsions, de mouillage ou de flottation, on obtient également les acides sulfoniques

$$RH + SO_2 + 1/2\,O_2 \xrightarrow{h\nu} RSO_3H_\bullet$$

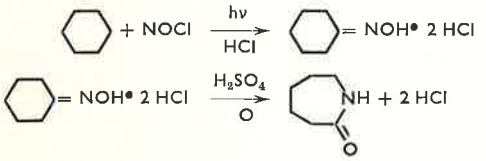
par sulfoxydation de paraffines (9) en l'absence de chlore.

La Société Farbwerke Hoechst utilise une installation de sulfoxydation pour la production de 12 000 tonnes par an d'acides sulfoniques aliphatiques (10).
Parmi les autres réactions radicalaires induites par la lumière, d'intérêt industriel, on citera les additions d'hydrogène sulfuré, de mercaptans et de bisulfite de sodium aux oléfines à double liaison terminale :

$$RCH = CH_2 + R'SH \longrightarrow RCH_2CH_2SR'$$
$$RCH = CH_2 + NaHSO_3 \longrightarrow RCH_2CH_2SO_3Na$$

4. Photo-oximation

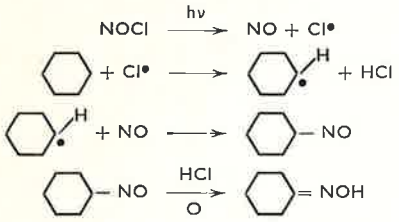
Lorsqu'on expose à la lumière une solution de chlorure de nitrosyle dans du cyclohexane, on obtient un bon rendement en oxime de la cyclohexanone (11), transformable en ε-caprolactame grâce à la réaction de Beckmann. L'exécution industrielle de cette importante synthèse photochimique, qui permet à la société japonaise Toyo Rayon de produire 135 000 tonnes par an de caprolactame (12), est brièvement exposée dans la suite du présent article.



Le chlorure de nitrosyle, indispensable à la réaction photochimique, est obtenu à partir de l'ammoniac et d'air par l'intermédiaire de N_2O_3 et de l'acide nitrosylsulfuré

$$2\,NH_3 + 3\,O_2 \longrightarrow N_2O_3 + 3\,H_2O$$
$$2\,H_2SO_4 + N_2O_3 \longrightarrow 2\,HNOSO_4 + H_2O$$
$$HNOSO_4 + HCl \longrightarrow NOCl + H_2SO_4$$

Pour effectuer la réaction photochimique, on introduit simultanément le chlorure de nitrosyle et l'acide chlorhydrique dans le cyclohexane. L'action photochimique consiste à dissocier le chlorure de nitrosyle en molécule d'oxyde d'azote et en atome de chlore qui capture immédiatement un atome d'hydrogène de l'hydrocarbure en formant HCl. Le radical cyclohexyle obtenu réagit avec NO pour donner du nitrosocyclohexane qui lui-même est transformé en oxime en présence d'acide chlorhydrique :



Le chlorhydrate de l'oxime de la cyclohexanone, obtenu par addition de HCl, étant insoluble dans le cyclohexane, se présente sous forme de fines gouttelettes en suspension.
L'une des difficultés majeures pour adapter la photo-oximation à l'échelle industrielle est qu'une partie du chlorhydrate d'oxime se sépare à la surface du réfrigérant de la lampe et forme un revêtement opaque à la lumière qui arrête la photoréaction. Des examens approfondis ont montré que la formation de cette pellicule sur la lampe est bien plus lente lorsque la lumière de la lampe à vapeur de mercure est filtrée pour ne conserver que les radiations de grandes ondes, que lors d'une exposition à la lumière de courtes longueurs d'onde (12).
Pour un service de longue durée en continu, il est cependant indispensable de nettoyer la lampe tous les deux ou trois jours en la rinçant à l'acide sulfurique concentré. Pour ce faire, il n'est pas indispensable d'interrompre la réaction, puisque l'acide sulfurique étant, de toute façon, nécessaire à la transposition de Beckmann ultérieure, ne gêne pas.
Étant donné qu'une seule lampe à mercure de 60 kW peut produire au maximum 24 kg d'oxime par heure (environ 180 tonnes par an), il faut, pour une synthèse rentable en oxime de la cyclohexanone, utiliser des photoréacteurs équipés d'un grand nombre de lampes. Les figures 7 et 8 montrent un réacteur à plusieurs lampes testé chez Toyo Rayon. Au sortir des ouvertures du circuit de distribution, les gaz réactionnels NOCl et HCl pénètrent dans la zone extérieure du réacteur en forme de cuve (12, 13). Par la pression des gaz, le mélange circule selon le principe de la pompe mammouth. Les chlorhydrates d'oximes se séparent dans la partie inférieure ; ils peuvent alors s'écouler et être soumis à la transposition de Beckmann. L'écartement entre les lampes est de 40 cm. A cause du caractère corrosif des réactifs entrant en jeu, le photoréacteur doit être en titane.

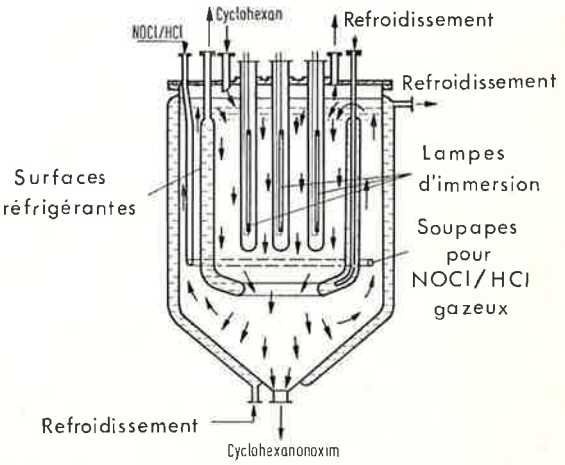


Figure 7.
Réacteur pour la photo-oximation, coupe transversale.

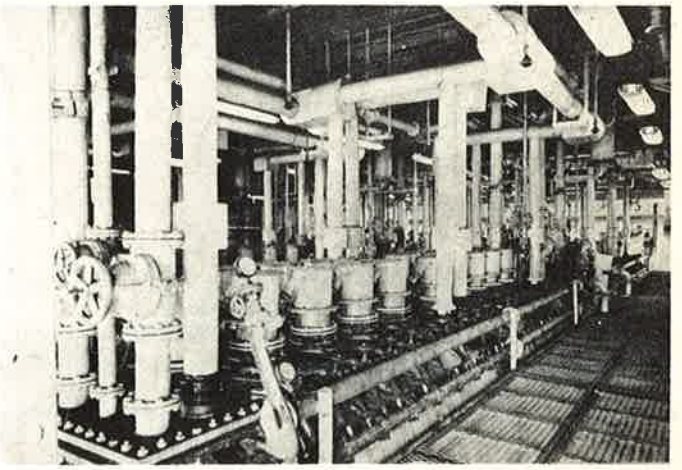
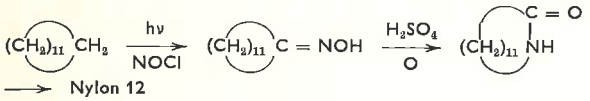


Figure 8.
Photographie d'un réacteur de photo-oximation.

Le rendement en caprolactame (> 80 %) par rapport au cyclohexane est supérieur à celui du procédé conventionnel à base de cyclohexane (66 %) qui comporte en plus une deuxième étape chimique, à savoir l'oxydation en cyclohexanone. Pour la production d'une tonne de caprolactame selon le procédé de photonitrosation, il faut 0,93 tonne de cyclohexane, 0,82 tonne d'ammoniac et 1,72 tonnes d'oléum et d'acide sulfurique. Comme produit secondaire, il n'y a que le sulfate d'ammonium (2,3 tonnes contre 4,5 tonnes pour le procédé conventionnel), de telle sorte que le problème inhérent à la formation des

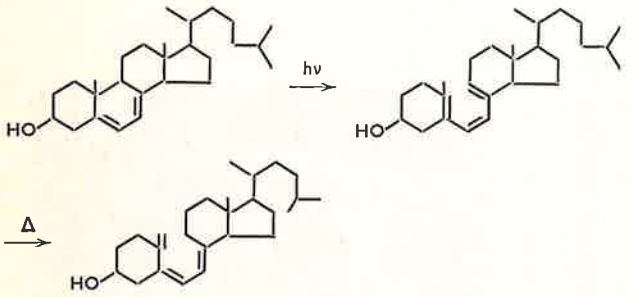
sels est de moindre importance (14). Bien que les dépenses en énergie électrique atteignent près de 3 000 kW par tonne de caprolactame, ce qui à vrai dire est beaucoup, les frais d'électricité représentent moins de 10 % des frais de fabrication (tarifs 1973).

La photo-oximation du cyclododécane a pris, ces derniers temps, une importance industrielle. La lactame de la laurine obtenue par la transposition de Beckmann de l'oxime de la cyclododécanone sert de monomère dans la fabrication du Nylon 12, qui est de plus en plus utilisé comme matière plastique spéciale. Une installation produisant 8 000 tonnes de la lactame de la laurine par an a été mise en service il y a deux ans par Aquitaine-Total-Organico à Lacq (14). ATO et Toyo Rayon projettent en outre des installations de photo-oximation du cyclododécane au Japon.



5. Photosynthèse de la vitamine D 3

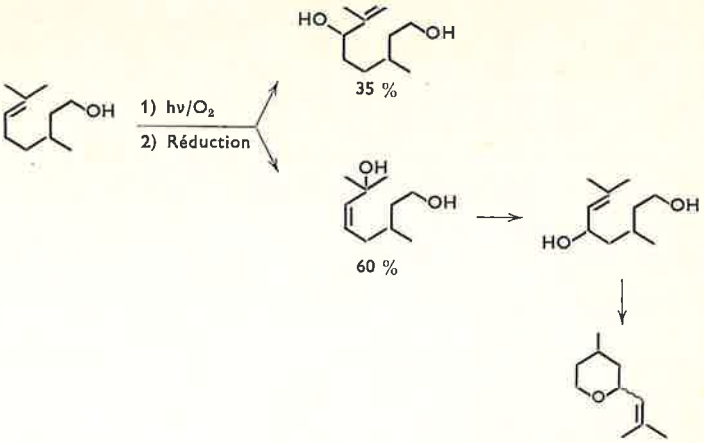
Par exposition de la 7-déhydrocholestérine à la lumière U.V. de longueur d'onde 275-300 nm, le cycle cyclohexadiénique du stéroïde s'ouvre pour donner la pré-vitamine D 3 (16). Lorsqu'on chauffe à 50 °C environ, ce triène conduit à la vitamine D 3 par réarrangement thermique 1,7 d'hydrogène. La source de lumière utilisée pour la photoisomérisation est constituée par des brûleurs à vapeur de mercure haute pression non dopés, combinés à des solutions filtrantes (5 % d'acétate de plomb) (17). On obtient les meilleurs rendements (30-60 %) en utilisant l'éther ordinaire exempt de peroxydes comme solvant.



Malheureusement, la pré-vitamine D 3, dont le spectre d'absorption est superposable à celui de la 7-déhydrocholestérine, est elle-même photosensible et son rendement quantique de disparition est supérieur à celui de sa formation. Pour maintenir une transformation de la pré-vitamine D 3 dans des limites acceptables, force est d'interrompre l'irradiation de la 7-déhydrocholestérine pour 30-50 % de conversion et d'isoler la pré-vitamine. Le plus grand producteur de vitamines D 3 est Philips-Duphar.

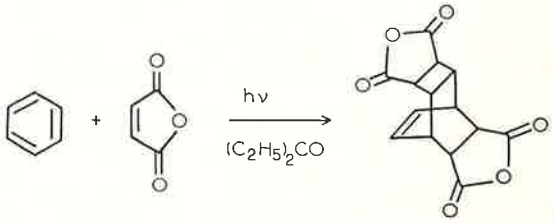
6. Photo-oxydation (18)

Par photo-oxygénation sensibilisée (rose Bengale) du citronellol, on obtient un mélange de deux hydroperoxydes isomères, réductibles en alcools correspondants par le bisulfite (19). Le produit principal mène, en solution acide, par transposition allylique et déshydratation à un mélange des deux oxydes de rose stéréoisomères utilisés en parfumerie; Firmenich (Suisse) et Dragoco (R.F.A.) effectuent cette photo-oxydation sensibilisée à l'échelle industrielle.

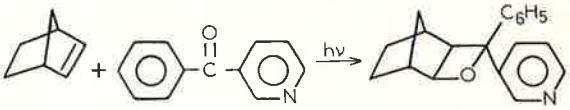


7. Développements futurs de la photochimie industrielle

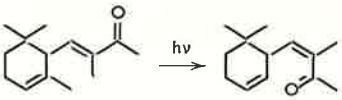
On peut s'attendre à ce que l'essor extraordinaire pris par la photochimie scientifique durant les deux dernières décades, mène à une application industrielle croissante des connaissances photochimiques. De nombreux brevets prouvent que la synthèse de composés cyclobutaniques présente un intérêt tout particulier. C'est ainsi que l'addition sensibilisée de l'anhydride maléique au benzène, conduit à un double anhydride (20) à partir duquel on peut fabriquer des pellicules et des revêtements thermiquement stables (21).



On a également examiné de près la mise en valeur industrielle de l'addition des composés carbonylés aux oléfines suivant la réaction de Paterno-Büchi (22). L'oxétane obtenu à partir de la benzoyl-3-pyridine et du norbornène possède une bonne activité contre le mildiou (23).



On utilise, enfin, l'isomérisation E — Z de la 2-méthylionone E en parfumerie (24).



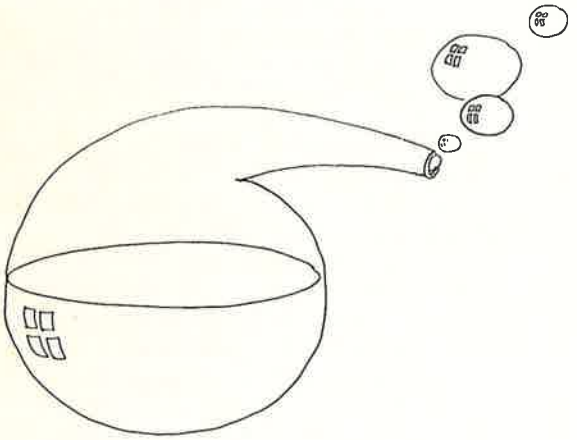
Ces quelques exemples montrent qu'à l'avenir les synthèses photochimiques serviront vraisemblablement à la production de produits hautement affinés difficilement accessibles par les méthodes traditionnelles. En ce qui concerne les brevets sur les synthèses photochimiques, voir (25).

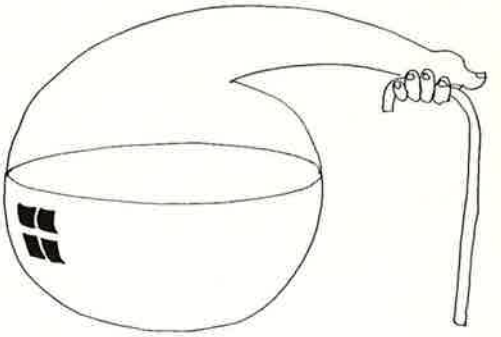
Bibliographie

(1) J. F. Waymouth, Electric Discharge Lamps, *The M.I.T. Press*, Londres, 1971.
(2) A. E. Cassano, P. L. Silveston et J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, 1967, **59**, 18.
(3) L. J. Governale et J. T. Clarke, *Chem. Eng. Progress*, 1956, **52** (7), 281.
(4) *Chem. Eng.*, 1954, **61** (10), 338.
(5) T. Hutson Jr. et R. S. Logan, *Chem. Eng. Progress*, 1972, **68** (5), 76.
(6) A. Antonini, *U.S.-Pat.* 1.390.388, 1965.

(7) W. H. Shearon Jr., H. E. Hall et J. E. Stevens Jr., *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 1812.
(8) F. Asinger, *Die petrolchemische Industrie*, Akademie-Vlg., Berlin, 1971, p. 731.
(9) *Ibid.*, p. 750.
(10) *Chemische Industrie*, 1965, **17**, 505; 1968, **20**, 673.
(11) M. Pape « *Die Photooximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe* » *Fortschritte chem. Forschung*, 1967, **7**, 559.
(12) G. A. Turner, *Inform. Chim.*, Mai-Juin 1970, **9**, 51; P. Hulme et P. E. Turner, *Chem. Process. Eng.*, Novembre 1967, p. 96.
(13) Toyo Rayon, Deutsche Auslegeschrift 1.299.600, 1964.
(14) P. Hulme, *Chemie-Anlagen und Verfahren*, Décembre 1967, p. 21; M. Taverna et M. Chiti, *Hydrocarbon Processing*, Novembre 1970, p. 137.
(15) *Inform. Chimie*, Mars-Avril 1970, **8**, 47.
(16) G. M. Sanders, J. Pot et E. Havinga, *Fortschritte Chem. Naturstoffe*, 1969, **27**, 131.
(17) Kirk-Othmer, *Bd.*, **21**, p. 565.
(18) Pour de plus amples détails, se reporter à J. Rigaudy, *L'actualité chimique*, avril 1974.
(19) G. Ohloff, E. Klein et G. O. Schenck, *Angew. Chem.*, 1961, **73**, 578.
(20) G. O. Schenck et R. Steinmetz, *Tetrahedron letters*, 1960, p. 1.
(21) *Chevron Research*, U.S. 3.472.749, 1967.
(22) Pour une discussion de la réaction, voir J. Kossanyi et B. Furth, *L'actualité chimique*, mars 1974.
(23) Union Carbide, *Deutsche Offenlegungsschrift* 1.620.640, 1966.
(24) Firmenich, *Deutsche Offenlegungsschrift* 1.518.869, 1965.
(25) B. Albertson, *Chemical Process Review n° 36*, Photochemical Processes.

CORNUES DE ZAÜ





Les hautes températures

par Robert Collongues
(Professeur à l'Université Paris VI)

Les recherches sur les hautes températures ont suscité un grand élan d'enthousiasme après la seconde guerre mondiale. Les causes en étaient nombreuses : en tout premier lieu les réalisateurs devaient faire face, dans certaines industries de pointe, à des conditions thermiques qui, peu d'années auparavant, paraissaient appartenir au domaine de l'irréalisable. Ensuite les physiciens et les chimistes voyaient avec satisfaction s'étendre ainsi le domaine de leurs études. Enfin la Magie des Mots jouait son rôle habituel.

L'obtention de hautes températures n'était pourtant rien moins qu'un objectif moderne. Elle avait, en fait, toujours été l'une des préoccupations de l'Homme et les différents niveaux des températures atteintes correspondent aux différentes étapes de l'histoire de l'Humanité. L'homme préhistorique a cuit des poteries pour mettre à l'abri ses aliments et la céramique est bien le 2e plus vieux métier du monde. La conservation des récipients jusqu'à l'époque actuelle indique qu'ils avaient été cuits non sur un feu de camp mais bien dans un four au-dessus de 600 °C. Cette première transformation celle de l'argile fut suivie de bien d'autres, à mesure que le seuil des températures atteintes augmentait. L'âge du bronze qui nécessitait des températures un peu supérieures à celle de la céramique dura deux millénaires. L'âge du fer qui lui succéda et dure encore commença il y a 30 siècles lorsque l'on sut réaliser des températures supérieures à 1 100 °C.
L'apparition précoce des hautes températures ne doit d'ailleurs pas nous surprendre : leur production, résultat de la transformation en chaleur d'autres formes d'énergie doit théoriquement s'effectuer avec un excellent rendement par suite de la nature même de la chaleur, forme désordonnée et dégradée de l'énergie.

Le point de vue du réalisateur sera sensiblement différent de celui du thermodynamicien et moins optimiste. Si des températures de plus en plus élevées

ont fait leur apparition dans les diverses techniques industrielles, il a fallu élaborer parallèlement toute une série de matériaux propres à supporter ces températures. C'est ainsi qu'est née la famille des matériaux réfractaires. En fait, dans la plupart des industries mettant en jeu des hautes températures, *le manque de matériaux convenables a été le principal facteur limitant les progrès.* Dans bien des cas, il est plus facile de calculer avec précision la physicochimie d'installations importantes que de prévoir avec la moindre certitude si ces installations pourront être construites avec des matériaux existants. Il ne saurait donc être question de séparer l'étude des matériaux réfractaires de celle des méthodes de production des hautes températures. Le chimiste doit s'intéresser à l'une et à l'autre. Tout au plus, peut-il considérer que l'amélioration des méthodes de mesure des hautes températures appartient en propre au domaine du physicien.
Nous n'envisagerons nullement une étude des méthodes de production des hautes températures. Nous évoquerons seulement quelques-unes d'entre elles qui nous paraissent originales (trop originales disent certains) et quelques-unes des questions se rattachant actuellement au domaine des hautes températures.

A quoi servent les hautes températures ? Peut-être est-il possible de schématiser la réponse à cette question :
à simuler des phénomènes naturels se produisant à haute température ;
à produire d'autres formes d'énergie (transformation inverse de celle vue précédemment qui s'effectuera donc avec un médiocre rendement) ;
à préparer, transformer des corps et les tester en vue d'applications.
C'est évidemment par ce dernier domaine que le chimiste sera particulièrement intéressé. Mais quel que soit le but poursuivi, on peut semble-t-il résumer les objectifs essentiels des spécialistes de hautes températures :
1. produire des températures plus élevées ;
2. produire ces hautes températures pour les utiliser dans des conditions très variées ;
3. produire des hautes températures « propres » ;
4. produire des hautes températures aussi économiques que possible.

I. Produire des températures plus élevées

Nous ne nous attarderons pas sur ce premier objectif. Il est atteint depuis longtemps et dans ce domaine, nous sommes presque trop riches. Les simples fours à résistance assurent 3 000 °C en atmosphère réductrice ou neutre et dans un volume important ; les flammes et les fours à concentration de rayonnement, les fours à arc atteignent 4 000 °C, les fours à bombardement électronique et à induction peuvent les dépasser. Quant aux fours à plasma, ils permettraient, si nécessaire, d'effectuer des opérations à plus de 10 000 °C. Sans parler bien entendu des réalisations assurant des élévations de température transitoires ou difficilement contrôlables tels que les tubes à onde de choc et les explosions nucléaires.

En fait, cette course au record serait passablement dénuée d'intérêt si elle ne s'accompagnait de l'étude de l'état de la matière aux températures atteintes, par exemple dans des jets de plasma. Les espèces moléculaires sont dissociées et de nouvelles liaisons peuvent se produire lorsque les composants quittent le plasma. Des molécules stables seulement à très haute température peuvent être obtenues par figeage rapide.

II. Produire de très hautes températures réellement utilisables dans des conditions variées

Du point de vue pratique le deuxième objectif est bien plus important.
Nous choisirons le très simple exemple des *fours à résistance*. Quelles que soient les brillantes performances obtenues par d'autres moyens de chauffage, le four à résistance présente toujours l'avantage de pouvoir maintenir une température prédéterminée pendant un temps déterminé dans une enceinte et une atmosphère choisies à l'avance. Il demeure inégalé pour la réalisation de traitements thermiques rigoureusement contrôlés.
Or si nous examinons les possibilités des fours à résistance, nous constatons un hiatus important entre les performances réalisées en atmosphère neutre ou réductrice et celles en atmosphère oxydante (il s'agit dans le tableau de températures réellement réalisables en continu).

Atmosphère neutre ou réductrice		Atmosphère oxydante	
graphite	3 200°	iridium	2 200°
tungstène	2 600°	rhodium	1 800°
molybdène	2 300°	superkanthal	1 700° ($MoSi_2$)
tantale	2 300°	platine	1 600°
		carborandum	1 600° (SiC)
		alliages divers	< 1 400°

On constate que, mis à part l'iridium métal extrêmement cher, distillant assez facilement, difficile à usiner et finalement peu utilisable, aucun élément chauffant ne permettra de dépasser 1 800° et même 1 700 °C en atmosphère oxydante.
La lacune a été partiellement comblée par l'utilisation de résistors d'oxydes. L'idée n'en était pas nouvelle puisque Nernst dès 1900 avait eu l'idée d'utiliser les oxydes réfractaires comme éléments chauffants. Mais il fallut attendre 1941 pour noter la construction d'un four de plusieurs kilowatts par Geller. Il était constitué de baguettes d'oxyde de thorium ThO_2 montées en parallèle. En fait, jusqu'à ces dernières années, aucun four de ce type ne put atteindre une longévité suffisante parce que deux défauts essentiels des oxydes réfractaires n'avaient pu être surmontés : l'instabilité du chauffage et la fragilité mécanique et thermique de la céramique d'oxyde.

L'instabilité résulte de la nature même de la conductivité de l'oxyde qui augmente très rapidement avec la température selon une loi du type :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E}{kT}}$$

(E, énergie d'activation apparente).
La conductivité est très faible à basse température (10^{-5} à 10^{-10} ω^{-1} cm^{-1}). Ceci impose un préchauffage du résistor jusqu'à 1 200 °C environ. Puis la conductivité augmente rapidement et atteint 1 ω^{-1} cm^{-1} aux environs de 1 800 °C. La dissipation de l'énergie électrique dans l'oxyde conduit donc à un système instable qui évoluera soit vers la fusion du résistor soit vers son refroidissement. Il est aisé de montrer qu'un calcul convenable du calorifugeage et éventuellement l'adjonction d'une résistance dans le circuit permettent de réaliser l'équilibre entre la puissance fournie et la puissance rayonnée.

La fragilité mécanique de la céramique impose

l'absence de toute contrainte : le résistor devra donc être suspendu de manière à pouvoir se dilater librement. D'autre part, la nécessité de maintenir les arrivées de courant à température modérée (1 600 °C par exemple pour des contacts de platine) impose de tailler l'élément chauffant de telle manière que sa section soit nettement plus élevée au voisinage des contacts que dans la partie chaude.
La fragilité thermique impose un régime très progressif de préchauffage afin d'éviter la création de microfissures dans le résistor.

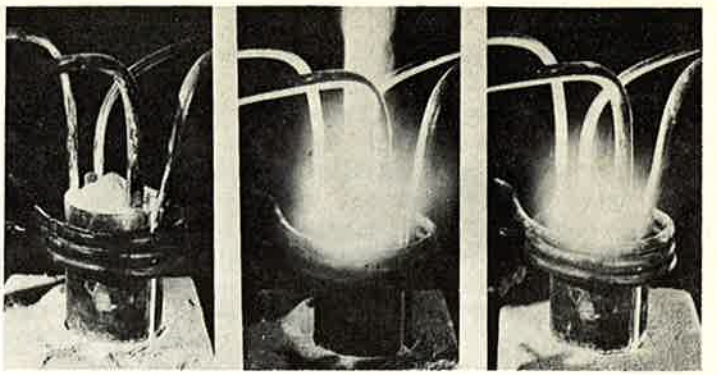
Ces difficultés ont pu être surmontées. Un four de laboratoire et un four de type industriel ont fait leur apparition en France. Dans le cas du four industriel l'élément chauffant a la forme d'une brique taillée de telle manière qu'elle soit à la fois résistor et calorifuge. Les deux fours permettent de fonctionner en atmosphère oxydante plusieurs milliers d'heures à des températures voisines de 1 800 °C et d'atteindre 2 200 °C pendant des temps plus courts.
Une autre solution permet de résoudre élégamment le problème des contacts : c'est le chauffage par induction après un préchauffage convenable. L'oxyde n'est plus alors un résistor mais un susceptor. Ce type de four a également été mis au point et construit en France.
Dans les deux cas, le principe de la méthode était connu depuis longtemps. Les solutions trouvées ne font pas appel à des matériaux rares et coûteux (résistor et susceptor sont en zircone stabilisée) mais seulement à l'ingéniosité du réalisateur et à son « sens de la céramique ».

III. Produire des hautes températures « propres »

C'est une préoccupation plus récente née des exigences de plus en plus grandes vis-à-vis des matériaux. Il est évident qu'une première condition pour la non-contamination sera l'élimination au voisinage immédiat du matériau à traiter de tout élément porté à une température supérieure (électrodes d'un arc électrique, résistor). Les méthodes types de chauffage non-polluant seront : la dissipation d'énergie au sein même du matériau à traiter (chauffage par induction), la concentration de rayonnement sur la substance (chauffage par concentration de rayonnement).

III.1. Chauffage par induction

Il est connu depuis fort longtemps pour les métaux : le métal à traiter constitue simplement le secondaire d'un transformateur. Nous n'insisterons pas sur ces réalisations entrées depuis longtemps dans la pratique industrielle. Mais, si les métaux sont des conducteurs, les oxydes réfractaires sont, à la température ordinaire, des isolants donc imperméables à la circulation des courants induits. Nous retrouvons ici pour la fusion des oxydes la difficulté à laquelle nous nous étions heurtés pour la réalisation d'un four à élément chauffant d'oxyde : la nécessité du préchauffage. Celui-ci a pu être réalisé d'une manière originale. Les oxydes à point de fusion élevé sont des composés de formation fortement exothermique et dérivent généralement d'un métal électropositif (MgO, CaO, Al_2O_3, Y_2O_3, ZrO_2, ThO_2...). Il suffit donc d'incorporer à l'oxyde à fondre des copeaux du métal correspondant à l'oxyde : par exemple du zirconium pour la fusion de la zircone. Le métal est chauffé par induction dès la température ordinaire. Il brûle à l'air. Sa combustion, exothermique, élève la température de l'oxyde dont la résistivité s'abaisse; le chauffage par induction de l'oxyde commence alors et se poursuit jusqu'à la fusion.



La fusion de la zircone à 2 700 °C en autocreuset; de gauche à droite :
préparation de la charge;
combustion des copeaux de zirconium;
le bain en fusion.

III.2. Chauffage par concentration de rayonnement électromagnétique

Ce mode de chauffage peut prendre des aspects très divers. Mais, dans tous les cas, il s'agit de former sur l'objet à chauffer au moyen d'un système de concentration l'image d'une source de brillance élevée.

III.2.*a*. Le four à image

C'est le modèle le plus général. La source peut être une surface portée à très haute température ou le cratère d'un arc électrique. Dans le meilleur cas, on obtiendra une grande stabilité et une durée de fonctionnement élevée en utilisant une lampe à arc court dans le xénon par exemple sous une pression d'une trentaine d'atmosphères. Le système optique de concentration est constitué de lentilles ou de miroirs : par exemple un miroir elliptique dont la source occupe l'un des foyers et l'objet à chauffer l'autre foyer; 2 miroirs elliptiques conjugués; 2 miroirs paraboliques placés face à face.
Les avantages de ce système sont multiples :
mode de chauffage applicable à tout matériau quelles que soient ses caractéristiques électriques (contrairement au chauffage par induction);
propreté absolue : aucun corps chaud au voisinage du matériau à chauffer;
possibilité de travail en atmosphère absolument quelconque : réductrice, neutre, oxydante, vide, milieux très réactifs (chlore);
possibilité de réaliser des cycles thermiques très particuliers;
possibilité de réaliser des mesures sans perturbation par un champ extérieur, électrique par exemple;
accès très facile au foyer.

Le four à image sera par exemple l'instrument idéal :
lorsque les puretés extrêmes sont visées (alumine purifiée par fusion de zone à moins de 10 ppm pour chaque impureté);
lorsque un déplacement de la zone fondue est nécessaire (élaboration de monocristaux par zone flottante);
lorsque des gradients thermiques importants sont souhaités (élaboration d'eutectiques orientés).

Incomparable instrument de laboratoire, le four à image souffre de plusieurs inconvénients :
faible surface chauffée à haute température, le plus souvent aire voisine de celle de la source;
flux non uniforme sur l'image;

chauffage unidirectionnel;
et surtout mauvais rendement par suite du faible rapport entre l'angle solide d'utilisation et l'angle solide d'émission du rayonnement. Ce dernier inconvénient constituera probablement un obstacle majeur à l'intervention du four à image dans l'industrie.
Sur le schéma général du four à image, on doit considérer deux cas particuliers importants :

III.2.*b*. Utilisation du rayonnement laser

Découvert en 1960, le laser a suscité dès son apparition l'intérêt des spécialistes des hautes températures. Par suite de ses propriétés de cohérence, la puissance du rayonnement peut être concentrée, grâce à des systèmes optiques classiques dans des volumes extrêmement réduits. Des propriétés de cohérence spatiale et temporelle, il est aisé de déduire que pour une lentille sphérique d'ouverture voisine de l'unité, le diamètre de la tache focale est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde, soit du micron pour le visible et le proche infrarouge. La puissance concentrée est formidable : pour une plaque d'acier présentant un coefficient d'absorption de 10 % seulement, la concentration sur un cercle de 10 μ de diamètre d'un faisceau laser de 100 watts provoque une élévation de température de 4 000°.
Selon la nature du matériau subissant l'inversion de population, on distingue : les lasers à solide, à gaz ou à liquide, les deux premiers étant les plus importants.

Les lasers à solide sont de différents types :
laser à impulsion utilisant un flash comme source de pompage;
laser déclenché utilisant également un flash mais dans lequel la cavité est munie d'un dispositif de contrôle du pouvoir réflecteur de l'un des miroirs, de sorte que l'on peut amorcer l'oscillation au moment où l'inversion de population est maximale;
laser continu où la source de pompage est une lampe haute pression. Le matériau solide est alors un cristal de YAG (grenat d'aluminium et d'yttrium $Y_3Al_5O_{12}$).

Les lasers à gaz moléculaire (mélange CO_2, N_2, H_2) sont capables de fournir des puissances continues importantes avec des rendements excellents dans l'infrarouge. La puissance est de l'ordre de 1 kW pour un laser de 10 m. Ce sont probablement les techniques laser d'avenir pour les appareillages de puissance.
Bien entendu les avantages du four à image se retrouvent pour la concentration du rayonnement laser. Ces appareils ont surtout été utilisés à ce jour pour le micro-usinage et la micro-soudure.

III.2.*c*. Le four solaire

C'est un autre cas particulier et peut-être le seul type de four à concentration de rayonnement lumineux promis à un avenir industriel généralisé pas trop éloigné.
Rappelons que la France dispose à Odeillo d'un très grand four solaire de 1 000 kW. Il comporte 63 miroirs orienteurs chacun ayant une surface de 45 m² tandis que la surface du paraboloïde constitué de 9 600 glaces est de 2 000 m².
La densité énergétique au centre de la tache focale est supérieure de 300 $cal.cm^{-2}.s^{-1}$, ce qui correspond à une température de corps noir de 3 500 °C.
Les discussions sur l'avenir des fours solaires n'ont jamais cessé. Avant tout la confusion s'est faite dans beaucoup d'esprits entre le four d'Odeillo, organisme de recherche, alourdi des sujétions propres à la fonction et à la formation universitaires et un prototype à usage industriel. Tout calcul de prix de revient du kWh doit prendre en compte seulement l'amortissement du four proprement dit et de ses périphériques directs. On peut actuellement l'évaluer ainsi :

Tache focale (diamètre)	Puissance correspondante	Température de la cible à l'équilibre	Prix du kWh
10 cm	150 kW	3 600 °C	8,00 F
30 cm	530 kW	3 460 °C	3,60 F
60 cm	1 000 kW	2 000 °C	1,00 F

Il apparaît clairement que le prix du kWh est une donnée peu significative. Le prix acceptable par un industriel qui n'envisage que des opérations de routine à 2 000 °C n'est pas le même que le prix qui serait accepté pour des opérations dans des conditions extrêmes que seul le four solaire pourrait réaliser.
D'autre part l'ensoleillement de la zone d'Odeillo très élevé pour la France (fonctionnement effectif 1 000 h/an) est finalement assez médiocre. Dans une zone plus favorable (2 500 h/an) avec un four simple et robuste, conçu uniquement pour chauffer, il est permis de penser que le prix du kWh pourrait être abaissé aux environs de 0,25 F.

III.2.*d*. Le four à électrons

Il peut être considéré comme un four à concentration de rayonnement et il diffère essentiellement des précédents par le fait que la focalisation y est magnétique et non plus optique. 3 dates jalonnent l'histoire du four à électrons :
1905 : principe de la fusion des métaux par bombardement électronique.
1924 : premier brevet sur le fonctionnement d'un four.
1956 : début du développement des fours modernes.
On peut être surpris par cette lenteur. En fait la difficulté résidait non dans le domaine des techniques haute température proprement dites mais bien :
dans le domaine de la technique du vide élevé;
dans celui du traitement du faisceau d'électrons et, en ce sens le four à électrons a très largement bénéficié des progrès de la microscopie électronique.
Actuellement tout l'effort porte sur l'augmentation de puissance. Alors qu'en 1957, les fours ne dépassaient pas 20 kW, les puissances visées et parfois atteintes actuellement sont de l'ordre de 10 MW. En 15 ans la puissance des fours a été multipliée par un facteur 500 et probablement supérieur.

IV. Produire des hautes températures économiques

Nous pénétrons ici dans un domaine qui n'est pas le nôtre. Les opinions définitives y sont reines, les jugements sans appel et les condamnations de deux sortes :

Inutile : « Nous n'avons aucun problème à traiter à T °C » (bien sûr, puisqu'il n'existe pas de moyen de chauffage à cette température). « Donc nous n'avons pas besoin de four à T °C ». C'est le cercle vicieux caractérisé : pas de four, pas de problème; pas de problème, pas besoin de four.
Rappelons, au passage, que Superkanthal a conquis un énorme marché en gagnant une centaine de degrés sur les fours concurrents.

Trop cher: Quelques condamnés célèbres : le four à induction (faible rendement), le four à électrons, le four

solaire. En ce qui concerne ce dernier, il était aisé de démontrer que, baissant de *x* % par an, le prix du kWh électrique serait en l'an 2000 de 0,005 F (éternelle confusion entre un taux de croissance ou de décroissance et le résultat d'une extrapolation à 20 ans). La « révélation » de la crise de l'énergie et de la nécessité de lutter contre la pollution dispense d'ironiser. Mais peut-on raisonnablement renoncer à une source d'énergie réellement inépuisable, même si son exploitation est actuellement difficile (fonctionnement non continu) et d'un coût élevé. Accessoirement, pourquoi bouder une belle réalisation française conduite jusqu'à son terme ? Y en a-t-il tellement ?

Il est évident, nous l'avons dit, que certaines techniques ne sortiront pas du laboratoire. Il est évident que certains chercheurs ont trop souvent sacrifié au goût de la performance et du spectaculaire. Mais il est sûr aussi qu'un générateur de hautes températures permettant d'atteindre 3 000 °C fonctionnera à 1 800 °C dans des conditions moins polluantes qu'un four s'essoufflant à 1 850 °C ; et il durera plus longtemps. Il est sûr aussi que tout progrès technique mérite d'être pris en considération parce qu'il servira un jour ou l'autre dans un domaine parfois fort éloigné de la préoccupation d'origine et qu'aucun cerveau ne peut prévoir (les progrès de l'industrie cinématographique et ceux du four à image ; les progrès de la microscopie électronique et ceux des fours à électrons, etc...).

V. Les réfractaires

Depuis l'« avènement » de la Science des matériaux (que bon nombre d'entre nous enseignait et étudiait depuis 30 ans, sous le nom, il est vrai, de Chimie de l'état solide ou Chimie appliquée de l'état solide), ce sont les Mal-aimés.
C'est que la Magie des Mots a recouvert sous le terme « Matériaux » des corps fort différents :
les uns sont utilisés et étudiés pour une propriété spécifique. Exemple : un semi-conducteur. La propriété essentielle est le modèle de bandes. Le matériau sera rarement utilisé dans des conditions chimiques, thermiques ou mécaniques difficiles. Ce sont en général des matériaux chers, produits à faible tonnage ;
les autres sont utilisés pour un ensemble de propriétés sans que l'on sache très bien laquelle est prépondérante. Exemple : un réfractaire pour voûte de four industriel. Quelle est sa caractéristique prépondérante. Sa réfractairité ? Sa résistivité thermique ? Son inertie chimique ? Sa résistance au fluage ? Ce sont des matériaux produits le plus souvent à fort tonnage.

Il est évident que les premiers ont exercé sur les chercheurs une bien plus grande séduction. D'une part parce qu'il était possible pour eux d'isoler la propriété importante et de négliger les autres en première approximation, ce qui est impossible pour un réfractaire. D'autre part, parce que le matériau est nettement plus simple.
On peut définir ainsi un cristal semi-conducteur :
cristal réel = cristal parfait + défauts ;
(défauts = lacunes, dislocations).
Pour un réfractaire, matériau le plus souvent fritté :
matériau réel = cristal parfait + défauts + joints de grains + porosités + autres phases.
Enfin, un réfractaire étant appelé à travailler à haute température peut évoluer : par exemple, il est très difficile de stabiliser les petites porosités.
Finalement, les caractéristiques demandées à un réfractaire sont si nombreuses et si souvent contradictoires que le réalisateur devra généralement se contenter d'un compromis.

Assez souvent des erreurs ont été commises dont on peut résumer les causes :
1. L'établissement d'une hiérarchie des matériaux réfractaires fondée sur la température de fusion. Ce n'est le plus souvent qu'un élément d'appréciation et non le plus important. A quoi sert un métal fondant à 3 000 °C s'il ne peut supporter à 500 °C la moindre trace d'oxygène ou s'il ne peut être mis en forme ? Certes la variation de certaines propriétés est parallèle à la variation de la température de fusion, celles en particulier dépendant de l'énergie d'activation pour la migration d'un atome. Mais ce n'est pas toujours le cas, ne serait-ce que parce que la température de fusion, température d'équilibre solide $\rightleftarrows$ liquide n'est pas caractéristique du solide, mais dépend également de la structure du liquide.
2. La mesure des propriétés à haute température est difficile. Aussi se contente-t-on souvent de mesures effectuées à température modérée. Ce n'est même pas une approximation : certains carbures possédant une extraordinaire résistance mécanique à la température ordinaire voient cette résistance s'effondrer dès 800 °C et sont alors surpassés par des matériaux beaucoup plus modestes à la température ordinaire. Et que dire du graphite qui domine encore de très loin l'industrie des hautes températures parce que sa résistance mécanique est à 2 400 °C le double de ce qu'elle était à la température ordinaire ?
3. Plus que pour tout autre matériau, il est nécessaire de prendre en compte, pour un réfractaire non seulement la composition mais aussi l'histoire et donc la microstructure et ceci dans les moindres détails. Un matériau excellent isolant thermique à basse température conservera cette propriété à haute température s'il est élaboré avec de nombreuses petites porosités. Le même matériau, comportant le même taux global de porosités et excellent isolant thermique à basse température deviendra un très bon conducteur thermique à haute température si sa microstructure comporte de grandes porosités : celles-ci en effet deviendront conductrices lorsque le rayonnement sera la principale source de transfert de chaleur.

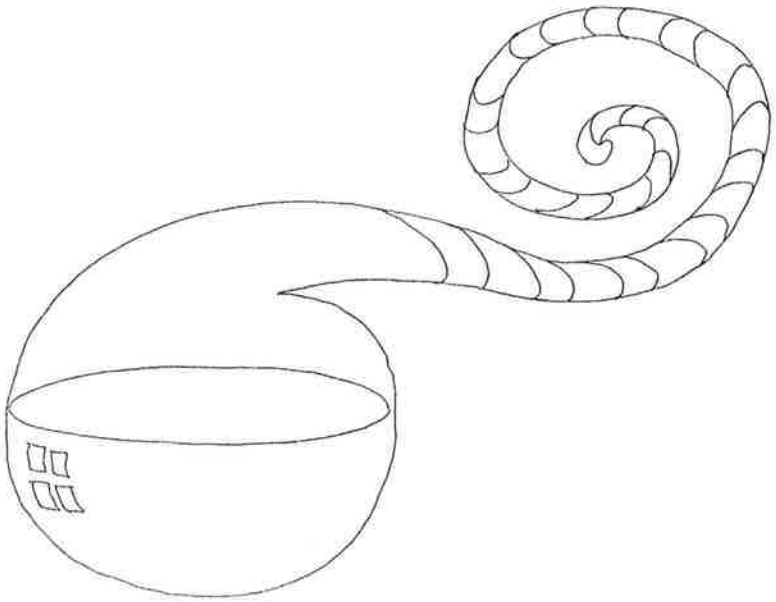
Finalement, quelle est la place de la France dans les recherches sur les hautes températures et les réfractaires ?
Elle est l'une des premières. La première répondent sans hésiter nos collègues étrangers en ce qui concerne les méthodes de production. Pourquoi ? Pour de multiples raisons ? D'abord la tradition. Toute l'histoire des méthodes de hautes températures est jalonnée de noms de savants français, Chimistes ou proches de la chimie pour la plupart. Ensuite par l'effort intelligemment consenti par plusieurs organismes (C.N.R.S., C.E.A. par exemple) pour aider certains laboratoires de moyenne importance au lieu de tenter la création d'un Institut géant. Enfin par le rôle de la Commission des Hautes Températures du C.N.R.S. où les responsables de ces laboratoires se rencontraient, apprenaient à se connaître et finalement développaient une collaboration en profondeur assez remarquable dans un pays dit individualiste.

La situation est un peu moins brillante pour les matériaux. Ceci tient surtout aux difficultés de dialogue entre les chercheurs et les réalisateurs. Un ami industriel résumait excellemment ces difficultés :
1. « Nous n'arrivons pas à reconnaître nos matériaux dans les systèmes ultra-simplifiés que vous étudiez au laboratoire ». Certes la voie scientifique

normale demeure cristal parfait → monocristal réel → polycristal → matériau fritté dense → matériau fritté poreux → matériau fritté polyphasé, mais le chemin est si long que les deux partenaires peuvent se perdre en route.
2. « Nous avons du mal à reconnaître nos préoccupations dans vos études. Certes, mesures des conductivités électrique et thermique, du coefficient de dilatation, etc... sont importantes. Mais 90 % de nos matériaux meurent par corrosion ». Belle réhabilitation de la Chimie.

Conclusion pessimiste pour le chercheur ? Bien au contraire. Conférer à un matériau banal des propriétés variées et exceptionnelles, n'est-ce pas pour lui une tâche exaltante ? Le graphite est un exemple illustre : matériau mou ou dur, isolant ou conducteur, réactif ou inerte presque à volonté. Peut-être dans un prochain article pourrons-nous parler du très simple oxyde d'aluminium Al_2O_3 et de ses dérivés, véritable matériau-protée, lui aussi : réfractaire ; isolant électrique (isolateurs à hautes performances) et super conducteur ionique (alumine β) ; abrasif ; matériau de bijouterie ; matériau de base du laser ; catalyseur ou support de catalyseur ; matériau d'avenir de la chirurgie osseuse ; bien entendu matériau de base pour la préparation de l'aluminium et du nitrure d'aluminium, etc...
Nous pensons que le domaine des Méthodes et des Matériaux de Hautes Températures est bien une terre d'élection pour le chercheur. A condition, bien entendu, qu'il soit un vrai chercheur. C'est-à-dire doué d'imagination.

CORNUES DE ZAÜ



Les systèmes d'unités dans l'enseignement de la chimie physique structurale

par Maurice Pasdeloup
(Unité de Chimie Inorganique, 38, rue des Trente-six-Ponts, 31078 Toulouse Cedex)

Le problème du choix du système d'unités se pose très vite dans la plupart des domaines scientifiques dès que l'on cherche à construire un enseignement cohérent.

Le « Système International d'Unités » (S.I.), depuis son adoption par la 11e C.G.P.M.* en 1960, semble devoir fournir une réponse toute trouvée. Conçu et élaboré dans le but de faciliter à l'échelle mondiale la communication entre les différentes disciplines scientifiques et techniques (1) il n'a cependant pas encore entraîné l'adhésion des spécialistes de certains secteurs qui parfois le réfutent fondamentalement (2) ou s'abstiennent tout simplement de l'utiliser. C'est cette dernière attitude qui prévaut dans le domaine de la chimie physique structurale (atomes, molécules, spectroscopies, état cristallin) où quelques ouvrages récents d'enseignement respectent le système S.I. mais où la quasi-totalité des articles originaux sont rédigés en dehors de ce système.

Dans ces conditions, l'alternative qui s'offre à l'enseignant, par exemple en première année de 2e cycle, est la suivante : profiter du fait que les étudiants ont été entraînés, quelle que soit leur origine, à l'utilisation en physique du système S.I. et emboîter le pas sans se préoccuper du caractère inévitablement artificiel d'une formation ainsi conçue ; ou bien maintenir aux autres systèmes une place mieux en rapport avec l'utilisation qui en est faite dans l'activité scientifique réelle propre au secteur concerné.

Pour notre part, c'est la seconde solution que nous avons adoptée, pour des raisons très voisines de celles qui ont été exprimées par F. L. Hirshfeld (3) au cours d'une longue controverse qui opposa sur ce sujet nombre de nos collègues de langue anglaise dans les colonnes de « Chemistry in Britain » durant l'année 1971.

Un tel choix correspond à un compromis élaboré dans le but de mieux préparer les étudiants mais qui comporte le risque d'alourdir exagérément l'enseignement de chaque discipline.

* *Conférence Générale des Poids et Mesures.*

Dans cette entreprise les écueils à éviter paraissent être de deux ordres :
distribuer un simple tableau de correspondance entre les unités des divers systèmes risque de donner d'emblée un caractère rebutant de confusion et d'arbitraire aux premières activités de l'année, ce qui est nuisible à un bon départ;
à l'opposé, détailler trop longuement la genèse de chaque système aboutit à compromettre l'effort de synthèse de l'étudiant.

Il semble donc préférable de se limiter aux grandes lignes à partir desquelles sont construits les différents systèmes d'unités et d'expliciter les relations de passage seulement pour les quelques grandeurs physiques dont on a besoin dès le commencement du Cours, quitte à les compléter ensuite progressivement.

Les différents systèmes seront analysés à l'aide des notions de physique qu'il est utile de rappeler en début d'année pour aborder la discipline concernée, ce qui permet simultanément de situer les phénomènes étudiés par rapport à l'ensemble du monde physique. La pluralité des systèmes oblige ensuite à raisonner en se raccrochant aux concepts plutôt qu'aux formalismes. Cet aspect positif et formateur n'est évidemment préservé qu'à la condition d'éviter l'absurdité des exercices systématiques de transformation d'unités.

Nous exposons dans cet article quelques éléments à partir desquels nous avons tenté de surmonter ces difficultés dans le cadre du Certificat de chimie physique générale, au niveau de l'enseignement d'atomistique et liaisons chimiques.

Analyse sommaire des systèmes d'unités employés

La loi physique fondamentale à partir de laquelle on interprète la structure des atomes et des molécules est représentée par le postulat de Coulomb, qui pose que le module de la force qui s'exerce entre deux charges électriques q et q' ponctuelles, séparées par une distance r, s'exprime par :

$$F = k_1 \frac{q.q'}{r^2} \quad (I)$$

C'est donc au travers de cette loi que nous présentons les systèmes utilisés.

Système international (S.I.)

Il se confond, dans le domaine des unités mécaniques et électriques, avec le système M.K.S.A. (7). Ce dernier est généralement employé sous sa forme dite « rationalisée ». Dans ces conditions, la constante k_1 s'identifie avec le facteur $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$ ($\simeq 9.10^9$) lorsque q et q' sont placées dans le vide, de sorte que la loi de Coulomb s'écrit :

$$F = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{q.q'}{r^2}$$

Posée de cette façon, la constante k_1 englobe en réalité deux facteurs :
le terme $\frac{1}{4\pi}$ que l'on introduit ici pour qu'il disparaisse dans les relations les plus utilisées en électricité et, en particulier, dans les problèmes qui n'ont pas la symétrie sphérique (par exemple le condensateur plan), cette opération traduisant la « rationalisation »;
le terme $\frac{1}{\varepsilon_0}$ qui permet de faire apparaître une analogie formelle entre la constante fondamentale des actions électrostatiques (la permittivité du vide ε_0) et la constante diélectrique ε des milieux matériels (4).
La valeur de ε_0 est tirée d'une relation issue de la théorie électromagnétique de Maxwell qui inclut la perméabilité magnétique du vide μ_0 et la célérité c de la lumière dans le vide :

$$\varepsilon_0 \mu_0 c^2 = 1 \quad (II)$$

et dans laquelle on pose *a priori* $\mu_0 = 4\pi.10^{-7}$, ce qui permet d'obtenir une unité d'intensité de courant pratique à l'échelle macroscopique.

Cette unité, l'ampère, n'est pas une unité indépendante déterminée par un étalon, mais elle dérive des unités mécaniques (6) par l'intermédiaire de la loi des actions électrodynamiques d'Ampère qui s'écrit pour deux conducteurs parallèles rectilignes de longueur l, parcourus par un courant d'intensité I et situés à une distance D l'un de l'autre dans le vide :

$$F = k_2 . 2 I^2 \frac{l}{D} \quad (III)$$

avec $k_2 = \frac{\mu_0}{4\pi}$

L'ampère est donc défini comme « l'intensité d'un courant constant qui, maintenu dans deux conducteurs parallèles, rectilignes, de longueur infinie, de section circulaire négligeable et placés à une distance de 1 mètre l'un de l'autre dans le vide, produirait entre ces conducteurs une force égale à 2.10^{-7} newton par mètre de longueur ».

Les unités mécaniques utilisées (mètre, kilogramme, seconde) sont alors celles du système M.K.S. de Giorgi obligatoire en France depuis 1961 et qui, dans le système S.I., sont rigoureusement définies à partir d'étalons métrologiques (1, 7, 8). L'unité de charge électrique qui servira à exprimer les grandeurs q et q' est le « coulomb » (C) et dérive directement de l'ampère qui représente une intensité de 1 coulomb par seconde.

Le système S.I. comprend lui, en plus des quatre unités fondamentales du système M.K.S.A., trois autres « unités de base » : le kelvin (température thermodynamique); la candela (intensité lumineuse) et la mole (quantité de matière). Cette dernière (symbole : mol), dont l'introduction est récente, est définie comme la « quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kilogramme de Carbone 12 » (8). L'adoption de la mole comme septième unité de base du système S.I. situe incontestablement celui-ci à l'échelle macroscopique.

Systèmes C.G.S. (non rationalisés)

Le postulat de Coulomb pour le vide s'y écrit simplement sous la forme :

$$F = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{q.q'}{r^2}$$

où le terme $\frac{1}{\varepsilon_0}$ a la même signification formelle que précédemment. Mais à ce stade de l'enchaînement des

lois physiques, seules les trois unités mécaniques fondamentales (centimètre, gramme, seconde) sont imposées par ces systèmes. On a donc convenu de choisir l'unité de charge électrique (u.e.s. C.G.S.) de façon que la constante $k_1 = \frac{1}{\varepsilon_0}$ soit égale à 1, ce qui revient à poser $\varepsilon_0 = 1$.

Dans ces conditions, 1 u.e.s. C.G.S. représente la charge électrique qui, placée à 1 cm d'une charge identique dans le vide, la repousse avec une force égale à l'unité C.G.S. de force (la « dyne »). A l'échelle des interactions dont on veut rendre compte, les systèmes étudiés sont effectivement formés de particules chargées ponctuelles plongées dans le vide absolu : pour l'hydrogène atomique, par exemple, la distance séparant les deux particules constituantes est environ 10^4 fois plus grande que le diamètre de la plus grosse. Une grandeur physique importante, l'énergie potentielle W_p de l'électron situé à une distance $r = a_0$ du proton se déduit très simplement par intégration de la relation de Coulomb :

$$W_p = \int_{\infty}^{a_0} F.dr = \int_{\infty}^{a_0} \frac{e^2}{r^2} dr = \left[\left(-\frac{e^2}{r}\right)\right]_{\infty}^{a_0} = -\frac{e^2}{a_0}$$

alors que pour le système M.K.S.A. rationalisé on aurait :

$$W_p = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{a_0}.$$

Lorsqu'on aborde ensuite le magnétisme et l'électromagnétisme, la relation (II) implique que l'on prenne $\mu_0 = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2}$, comme le fait Feynman dans son cours de physique (10).

Cependant le système C.G.S. classique s'est développé en ignorant cette relation fondamentale et a préféré poser $\mu_0 = 1$. On fait jouer de cette façon un rôle parallèle aux constantes ε_0 et μ_0 que l'on égale toutes les deux à l'unité mais on s'oblige du même coup à construire un deuxième sous-système, le système d'unités électromagnétiques C.G.S. (u.é.m. C.G.S.) à utiliser dans toutes les formules qui découlent de la valeur $\mu_0 = 1$. L'u.é.m. C.G.S. d'intensité de courant dont, historiquement, on a tiré l'ampère, a été définie à partir de la notion de « feuillet magnétique » due justement à Ampère. C'est l'intensité d'un courant constant qui, passant dans un circuit, aurait les mêmes effets que le feuillet magnétique limité par ce circuit et dont le moment magnétique par unité de surface est égal à l'unité (Congrès de Chicago, 1893).

La charge électrique élémentaire e, grandeur physique fondamentale dans le domaine microscopique, vaut ainsi :

$1{,}6.10^{-19}$ coulomb (M.K.S.A.)
$4{,}8.10^{-10}$ u.é.s. C.G.S. } (C.G.S.)
$1{,}6.10^{-20}$ u.é.m. C.G.S. }

Le facteur qui permet de passer ici de l'u.é.s. à l'u.é.m., ou vice-versa, contient la grandeur c (célérité de la lumière dans le vide). En effet, ε_0 ou μ_0 sont associés d'une part à c^2 et, d'autre part, au carré d'une charge ou d'un courant électriques (10).

L'intervention de ce facteur c est codifiée et intégrée dans un troisième type de système C.G.S. dit « mixte », ou « des théoriciens » et qui est justement celui qui est le plus utilisé en physique microscopique.

On peut en effet estimer que tous les phénomènes électriques doivent être décrits à partir de la seule entité « charge », les courants n'étant que des charges en mouvement.
On pose donc que la relation entre ces deux entités physiques est de la forme (5) : $I = k_3 \frac{dQ}{dt}$ (IV) ;
ce qui correspond, pour une charge unique q se déplaçant dans le vide avec la vitesse v, à un module du vecteur $\vec{I}$:

$I = k_3 q v$ (IV')

Dans ces conditions les lois de l'électromagnétisme sont respectées de la même façon que par la relation (II) si la valeur de k_3 satisfait l'équation :

$$ck_3 = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \text{ (5).}$$

Au lieu d'égaler implicitement k_3 à l'unité comme tous les autres systèmes, le système mixte pose $k_3 = \frac{1}{c}$, ce qui permet d'obtenir un seul jeu d'unités électriques C.G.S. et surtout de conserver une seule unité de charge, qui s'identifie à l'u.é.s. C.G.S.

Les valeurs des trois constantes k_1, k_2 et k_3 pour chacun des quatre systèmes dont il a été parlé sont rassemblées dans le tableau I inspiré de la référence (5).

Tableau I

Systèmes	k_1	k_2	k_3	Célérité de la lumière dans le vide
ues CGS	1	$1/c^2$	1	$c = \frac{1}{k_3}\sqrt{\frac{k_1}{k_2}}$
uem CGS	c^2	1	1	
CGS mixte	1	1	$1/c$	$\simeq 3.10^{10}$ cm.s^{-1}
MKSA rationalisé	$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$	$\frac{\mu_0}{4\pi}$	1	$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}}$ $\simeq 3.10^8$ m.s^{-1}

A titre d'exemple calculons le module du moment magnétique de la spire équivalente au mouvement uniforme d'un électron sur une orbite circulaire de rayon R :

$$M = IS = \frac{ve}{2\pi R} \cdot \pi R^2 = \frac{veR}{2}$$

si on attribue à la vitesse linéaire v et à R les valeurs qui caractérisent la première orbite de Bohr dans l'atome d'hydrogène on obtient :

$$M = \frac{eh}{4\pi m} = \mu_B \text{ (magnéton de Bohr)}$$

où h est la constante de Planck et m la masse de l'électron. Ce calcul très simple est valable dans les systèmes M.K.S.A. et u.é.m. C.G.S. mais il est souvent effectué dans le système C.G.S. « mixte » où l'intensité du courant équivalent s'écrit :

$$I = \frac{1}{c} \cdot \frac{ve}{2\pi R}$$

ce qui donne $\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc}$ avec e exprimé en u.e.s. C.G.S.

De la même façon, et pour les mêmes raisons, on écrit la loi de Laplace pour une charge ponctuelle q soumise à une induction magnétique $\vec{B}$:

$$\vec{F} = q.\vec{v} \wedge \vec{B} \text{ (M.K.S.A. et u.é.m. C.G.S.)}$$

alors que la force de Lorentz exercée par un champ électromagnétique ($\vec{E}$, $\vec{B}$) est (12) :

$$\vec{F} = q.\vec{E} + \frac{q}{c}\,\vec{v} \wedge \vec{B} \text{ (C.G.S. mixte).}$$

Le système C.G.S. mixte évite ainsi toute coupure factice entre l'électrostatique et l'électromagnétisme. Il appelle « champ » la grandeur physique qui permet de calculer la force exercée sur une charge mobile dans le vide, c'est-à-dire que le terme « induction » (électrique ou magnétique) n'intervient pas. Tous les systèmes C.G.S. privilégient ce milieu particulier qu'est le vide.

Système dit des « unités atomiques »

Contrairement aux précédents, ce système n'a pas fait à notre connaissance l'objet d'une codification officielle par les organismes internationaux régulièrement habilités (C.I.P.M., C.G.P.M.).
Son emploi se généralise pourtant, malgré ce caractère quelque peu « sauvage », car il simplifie très efficacement l'écriture et le développement des équations de la chimie quantique.
Les « unités atomiques » sont empruntées à la famille des unités dites « naturelles » dont l'usage est jugé admissible par le très sourcilleux N.B.S. (National Bureau of Standards) (1).
Malheureusement, le choix des unités de base varie avec les auteurs et surtout avec leur spécialité précise, ce qui maintient actuellement une certaine confusion au niveau de ce système des unités atomiques (abréviation « u.a. »). Nous le présentons en nous inspirant des propositions initiales de Hartree (15) et de celles de ses continuateurs (16) qui ont choisi comme unités de base les trois grandeurs suivantes (prises sans dimensions) :
quantum de moment angulaire,
$\hbar = 1{,}0545.10^{-34}$ J.s = 1 u.a.
masse propre de l'électron,
$m_0 = 9{,}1091.10^{-31}$ kg = 1 u.a.
charge électrique élémentaire,
$e = 1{,}6021.10^{-19}$ C = 1 u.a.

Ensuite, les unités de longueur et de temps sont déduites uniquement à partir de ces trois unités de base par l'intermédiaire de la théorie de Bohr.
On pose :

$$a_0 = 4\pi\varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} = 1 \quad \text{et} \quad \tau_0 = (4\pi\varepsilon_0)^2 \frac{\hbar^3}{m_0 e^4} = 1.$$

La grandeur a_0 représente le rayon de l'orbite de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène, dans l'approximation non relativiste et en supposant que la masse du proton est infinie par rapport à m_0. L'unité ainsi définie vaut $0{,}529167.10^{-10}$ mètre et est appelée le « bohr » mais il faut remarquer qu'elle ne se confond pas avec le rayon de l'atome d'hydrogène a_H* dont le calcul s'effectue en remplaçant m_0 par la masse réduite $\mu = \frac{m_0 M_p}{m_0 + M_p}$, où M_p est la masse du proton.

* $a_H = 1{,}0005446\ a_0$.

Quant à l'unité de temps τ_0, elle s'identifie avec le temps mis par l'électron pour parcourir sur cette même orbite une distance égale à a_0. Les phénomènes étudiés en chimie physique structurale étant considérés le plus souvent comme indépendants du temps, l'unité τ_0 intervient surtout de façon indirecte, en même temps que les quatre unités précitées, pour définir toutes les unités dérivées se rapportant aux autres grandeurs physiques et que l'on trouvera dans la référence (15).

Nous retiendrons parmi elles et en premier lieu l'unité d'énergie que l'on appelle « hartree » ou plus simplement « unité atomique » (u.a. ou a.u. en anglais). Elle est égale à la valeur absolue de l'énergie potentielle de l'électron de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental, toujours suivant le modèle de Bohr, ce qui conduit à :

$$1 \text{ hartree} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{a_0} = \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{e^4 m_0}{\hbar^2} = \frac{\hbar}{\tau_0}$$
$$= 4{,}3592.10^{-18} \text{ joule (double Rydberg)}$$

L'unité de potentiel électrique sera de ce fait $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e}{a_0}$ et vaudra 27,21 volts.
Enfin l'unité de moment magnétique est le magnéton de Bohr :

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_0} = 9{,}2732.10^{-24}\ \text{A.m}^{-2}$$

Cependant, dans la nouvelle version du système des unités atomiques qu'il a récemment proposée (23), R. McWeeny est conduit à adopter comme unité de moment magnétique le double de μ_B afin de tenir compte du facteur gyromagnétique $g = 2$ qui s'introduit dans la théorie de Dirac.

En outre, McWeeny reconstruit complètement le système des unités atomiques à partir de *quatre* unités de base : m_0, e, $\hbar$, et $4\pi\varepsilon_0$ qu'il pose tel que
$K_0 = 4\pi\varepsilon_0 = 4\pi \times 8{,}8542 \times 10^{-12}\ \text{F.m}^{-1} = 1$ u.a.
Il obtient de cette façon un système qui respecte les conventions fondamentales du S.I. tout en conservant les avantages qui caractérisent les systèmes d'unités naturelles.

Dans l'esprit des théoriciens qui en furent les promoteurs, l'emploi du système des u.a. pour exprimer les résultats des calculs quantiques permet de les comparer directement entre eux, même si les meilleures valeurs retenues pour les constantes fondamentales $\hbar$, m_0, e, c ou pour le facteur d'Avogadro N_A sont légèrement modifiées, ce qui a été le cas durant les trente dernières années (16).

Il existe, en dehors du système des u.a., quelques autres unités « sauvages » dont l'usage s'est imposé du fait qu'elles se trouvent parfaitement adaptées à l'ordre de grandeur ou à la situation des phénomènes étudiés. C'est le cas par exemple de l'angström (1 Å = 10^{-10} mètre) ou de l'électron-volt (1 eV = $1{,}602.10^{-19}$ joule) qui est l'énergie acquise par un électron qui a subi une différence de potentiel de 1 volt. Ses multiples (KeV, MeV, GeV) sont particulièrement utilisés en physique nucléaire.
De même, en spectroscopie, on continue à exprimer les « fréquences », qui sont en réalité les nombres d'onde $\left(\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}\right)$, en cm^{-1}.
Plus le domaine physique étudié s'éloigne du contexte macroscopique qui nous est normalement

Tableau II

Constantes fondamentales ou grandeurs atomiques	Système international	Système C.G.S.	Unités atomiques
Masse de l'électron	$9{,}109.10^{-31}$ kg	$9{,}109.10^{-28}$ g	1
Masse du proton	$1{,}672.10^{-27}$ kg	$1{,}672.10^{-24}$ g	1 836
Unité de masse atomique $\frac{1}{N_A}$ ($^{12}C = 12$)	$1{,}660.10^{-27}$ kg	$1{,}660.10^{-24}$ g	1 823
Charge électrique élémentaire	$1{,}602.10^{-19}$ C	$4{,}803.10^{-10}$ ues	1
Constante de Planck $\hbar$	$1{,}054.10^{-34}$ J.s	$1{,}054.10^{-27}$ erg.s	1
Constante de Planck h	$6{,}626.10^{-34}$ J.s	$6{,}626.10^{-27}$ erg.s	2π *
Rayon de la première orbite de Bohr	$5{,}292.10^{-11}$ m	$5{,}292.10^{-9}$ cm	1
Durée d'une révolution sur la première orbite de Bohr	$15{,}198.10^{-17}$ s		2π
Célérité de l'électron sur la première orbite de Bohr	$2{,}188.10^{6}$ m.s^{-1}	$2{,}188.10^{8}$ cm.s^{-1}	1
Célérité de la lumière dans le vide	$2{,}998.10^{8}$ m.s^{-1}	$2{,}998.10^{10}$ cm.s^{-1}	137,039
Énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène	$2{,}180.10^{-18}$ J	$2{,}180.10^{-11}$ erg	0,5
Potentiel électrique sur la première orbite de Bohr	27,211 V	$9{,}075.10^{-2}$ ues	1
Magnéton de Bohr μ_B	$9{,}273.10^{-24}$ J.T^{-1}	$9{,}273.10^{-21}$ erg.G^{-1}	1 ou 0,5 (23)

* On trouve dans certains livres $h = 1$ u.a. Les articles consultés ne mentionnent pas cette variante dans la construction du système des unités atomiques. En particulier, Hartree (*Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 1927, *24*, p. 91) écrit explicitement : unité d'action $= \frac{h}{2\pi}$.

accessible et pour lequel le système « légal » a été défini, plus on a tendance à perpétuer l'emploi d'unités « non légales » mais authentiquement commodes. Ainsi, l'astronomie conservera sans doute longtemps le parsec et l'année-lumière.

On donne dans le tableau II les valeurs dans les différents systèmes de quelques constantes fondamentales et grandeurs atomiques et dans le tableau III les correspondances couramment employées entre échelle moléculaire et macroscopique.

Commentaires suggérés par la nature des problèmes étudiés

L'étude des atomes, des molécules et des ions revient à analyser les interactions qui se produisent entre les particules élémentaires du monde microscopique et dont, en général, nous n'avons pas d'expérience directe.
La physique classe ces interactions en quatre grands types dans l'ordre décroissant de leur intensité (9) : forces nucléaires ; interactions électriques ; interactions « faibles » (intervenant par exemple dans la désintégration β) ; gravitation.

Tableau III

Vaut	pour 1 particule	à l'échelle macroscopique (nombre d'Avogadro $N_A = 6{,}022.10^{23}$ mol^{-1})
1 eV (électron-volt)	$= 1{,}602.10^{-19}$ Joule $= 1{,}602.10^{-12}$ erg $= 2{,}418.10^{14}$ s^{-1} $= 8\,065{,}74$ cm^{-1}	= 11 605 °K = 23,061 Kcal.mol^{-1}
ΔE (eV)	$= \frac{12\,398}{\lambda Å}$	
1 u.a (hartree)	= 27,211 eV	= 627,513 Kcal.mol^{-1}

Les interactions électriques sont la source de la presque totalité des phénomènes chimiques *, étant entendu que l'on englobe évidemment dans cette catégorie les interactions magnétiques ou électromagnétiques qui sont fondamentalement de même nature.
L'étude de ces interactions électriques constitue l'électrodynamique, que Landau et Lifchitz dans leur traité (12, 13) séparent en deux parties nettement différentes : l'électrodynamique du vide et des charges ponctuelles (tome II, « Théories du champ ») qui constitue le cadre dans lequel on peut placer toutes les théories actuelles de l'atome ou de la molécule, et l'électrodynamique des milieux continus (tome VIII) qui, « comme toutes les théories macroscopiques, utilise des grandeurs physiques qui sont des moyennes prises suivant des éléments de volume *physiquement infinitésimaux*, c'est-à-dire de façon que les fluctuations microscopiques de ces grandeurs, dues à la structure moléculaire de la substance, puissent être négligées » (13). Les auteurs donnent comme exemple le passage des équations microscopiques du vide (théorie de Maxwell) aux équations fondamentales de l'électrodynamique des milieux continus qui a nécessité la théorie de H. Lorentz. Or les systèmes M.K.S.A. et S.I. sont justement construits dans le cadre de cette électrodynamique des milieux continus, donc en négligeant l'hypothèse atomique, fondement de la chimie, qui postule une structure de la matière radicalement discontinue.

Considérons, entre autres, le concept qui se rattache à l'« intensité » d'un courant : il peut être dégagé au cours du développement de la théorie quantique (14) mais son utilité n'apparaît qu'exceptionnellement, par exemple dans l'interprétation de la supraconductibilité, phénomène dont le caractère quantique persiste même à l'échelle macroscopique (11). A l'échelle des atomes ou des molécules on ne rend pas compte du mouvement, cependant permanent, des électrons par une grandeur qui s'apparente au vecteur intensité de courant * : il est donc paradoxal ici de faire dériver toutes les unités électriques et magnétiques de l'ampère, dont le choix est effectué arbitrairement en fonction de critères complètement étrangers au domaine étudié.

* Les effets isotopiques, ou nucléaires du type Szilard-Chalmers, peuvent constituer les rares exceptions.

* Sauf dans certains cas particuliers où un modèle semi-classique permet d'effectuer un traitement approché intéressant, par exemple :
couplage spin-orbite (18) ;
modèle dit du « courant de cycle » utilisé pour interpréter les propriétés magnétiques particulières des molécules cycliques conjuguées (19).

En revanche, cette anomalie n'apparaît pas dans le cadre des systèmes u.e.s. C.G.S. et « mixte » puisqu'ils sont construits à partir de lois physiques qui rendent compte des interactions qui se produisent entre charges électriques ponctuelles, c'est-à-dire dont les dimensions sont négligeables par rapport à la distance qui les sépare.
Les différents systèmes C.G.S. présentent en outre l'avantage de traiter à part de façon très apparente les interactions électriques qui s'effectuent dans le vide, seul « milieu » continu, homogène, isotrope que l'on puisse définir à l'échelle moléculaire.
Bien que l'hypothèse d'un « éther » ait dû être abandonnée, il convient de remarquer que ce « vide », plus judicieusement qualifié de « free-space » par les Anglo-Saxons, n'est pas le néant puisqu'il contient les divers champs (gravifique, électromagnétique) (4). Or, si on se rapporte aux vues de Dirac (17), l'existence des charges électriques traduit l'interruption de certaines lignes de force du champ électromagnétique qui les environne, c'est-à-dire qu'au bout du compte la matière ne serait que des trous dans le vide (4). Cette image concrétise bien la permanence du « couplage » qui lie le photon à toute particule électriquement chargée, concept de base sans lequel on ne peut comprendre les phénomènes de la spectroscopie.
Ce dernier domaine offre un exemple très concret, presque anecdotique, qui illustre ce rôle de « milieu » joué par le vide. La plupart des livres d'atomistique donnent au chapitre des spectres d'émission la constante de Rydberg R_H (dont on nous dit qu'elle est une des constantes de la physique connues avec le maximum de précision) en même temps que les longueurs d'onde des raies de l'atome d'hydrogène. Ainsi, Kondratiev (20) fait figurer à quelques lignes d'intervalle la valeur de R_H (109 677,58 cm^{-1}) et celle, par exemple, de la longueur d'onde de la première raie de la série de Balmer : 6 562,80 Å. On propose alors aux étudiants de vérifier, à partir de ces deux valeurs, la formule de Ritz :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{q^2}\right) \quad (p = 2, q = 3)$$

dont on sait qu'elle est remarquablement confirmée par l'expérience. Le calcul précis conduit cependant à un échec : si on tire R_H « expérimental » de la valeur donnée pour λ le résultat est inacceptable (109 709 cm^{-1}) et ce n'est qu'en calculant à partir de R_H la valeur « théorique » de λ (6 564,7 Å) que l'on peut vérifier qu'elle est identique à la valeur expérimentale de λ « corrigée par rapport au vide » qui figure dans les ouvrages spécialisés [cf. par exemple (21)].
Reste à faire identifier le facteur de correction : il est très voisin de l'indice de l'air par rapport au vide (n = 1,00027), ce qui montre que pour trouver les valeurs de λ cohérentes avec les constantes physiques propres à l'atome les mesures devraient être effectuées dans le vide.
C'est cependant la théorie de la relativité qui, en démontrant la non-instantanéité des interactions, tend à donner à la notion de champ une véritable signification physique (12).
Dans le domaine de l'atome il nous semble pouvoir tout connaître à l'extérieur du noyau grâce à la mécanique quantique mais même lorsque la relativité n'intervient pas explicitement il importe cependant de ne pas oublier, comme le souligne Feynman (9), que « le décor sur lequel nous situons toutes nos connaissances est l'espace-temps relativiste ».
Le système C.G.S. mixte, qui reste le plus employé, nous le rappelle constamment en faisant intervenir de façon explicite la constante fondamentale c dès qu'on analyse des phénomènes dont la nature est relativiste en dépit d'une valeur très faible du rapport $\frac{v^2}{c^2}$ (interactions magnétiques). Bien que cette intervention s'effectue de façon insuffisamment rigoureuse (2), elle n'est pas dissimulée parmi un jeu de constantes arbitraires comme c'est le cas dans le système M.K.S.A. Ces constantes, introduites dans l'intérêt de l'électricité macroscopique et de l'électrotechnique, alourdissent et compliquent les équations de la chimie physique (22), sans apporter de contre-parties appréciables. C'est le cas en particulier pour le facteur $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$ que, dans le système M.K.S.A. rationalisé, on a souvent intérêt à faire disparaître en posant préalablement :
$e^2 = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0}$ (9).

C'est justement dans le but d'éviter l'intervention néfaste de tout le cortège des constantes multiplicatives que nécessite l'emploi des unités conventionnelles qu'a été construit et recommandé le système des « unités atomiques ». Ses auteurs insistent sur la nécessité de toujours donner les résultats de calculs quantiques dans les unités primaires naturelles « in the original primary units » à partir d'équations qui ne contiennent que des nombres purs et des variables sans dimensions (23). Si on a ensuite besoin de passer par les unités secondaires conventionnelles, les facteurs de conversion utilisés seront précisés. On peut penser que cette obligation sera de plus en plus impérieuse à mesure que les méthodes quantiques se perfectionnent et fournissent des résultats qui cessent d'être très approchés par rapport à la détermination des dits facteurs de conversion.

On peut se donner une première idée des simplifications apportées par l'emploi des « unités atomiques » en écrivant dans ce système l'hamiltonien de l'électron de l'atome d'hydrogène (on obtient tout simplement : $-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r'}$) et en le comparant à sa forme habituelle dans le système M.K.S.A. : $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}$.

Dans les calculs effectués sur les systèmes moléculaires, ces simplifications sont suffisamment précieuses pour que tous les programmes qui sont réalisés actuellement utilisent les « unités atomiques ».

Conclusion

Il semble donc que dans la pratique il s'établisse un équilibre entre le désir d'uniformiser pour mieux se comprendre et le souci de ne pas dénaturer les raisonnements et les résultats qui se rapportent à un domaine fondamentalement différent du monde macroscopique, particulièrement quant au concept de « mesure » (14).

De plus, on répugne à abandonner des unités dont le caractère pratique s'est imposé depuis longtemps, même s'il s'agit de multiples ou sous-multiples d'unités légales : cette résistance n'est pas propre au domaine microscopique puisqu'il a bien fallu admettre qu'il n'était pas possible d'abandonner le litre (l) qui est aussi aisément convertible (10^{-3} m^3) que, par exemple, l'angström.

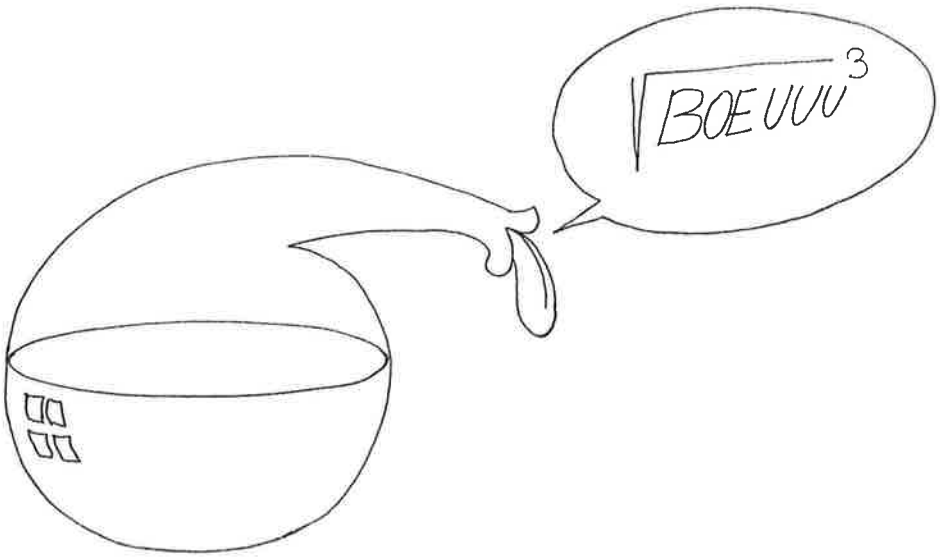
Il ne semble pas légitime ni souhaitable de dissimuler ces réalités aux étudiants mais il paraît utile de les

préparer à les surmonter en améliorant continuellement notre efficacité pédagogique au plan des concepts fondamentaux.

Bibliographie

(1) National Bureau of Standards, Policy for N.B.S. Usage of S.I. Units, *J. chem. Educ.*, 1971, **48**, 569.
(2) H. Arzelies, *Scientia*, 1968, **103**, 38 ; *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 1968, **503**, 681 ; **508**, 11.
(3) F. L. Hirshfeld, *Chem. in Britain*, 1971, **7**, 221.
(4) E. Durand, Electrostatique I, Masson, Paris, 1964.
(5) E. Durand, Magnétostatique, Masson, Paris, 1968.
(6) G. Goudet, Cours de Physique générale de G. Bruhat, Électricité, Masson, 1963.
(7) M. A. Paul, The International System of Units (S.I.). Development and Progress, *J. chem. Doc.*, 1971, **11**, 3.
(8) *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 1971, **534**, 701.
(9) Le cours de Physique de Feynman, *Bilingua*, tome I, Mécanique 1, 1969.
(10) Le cours de Physique de Feynman, *Bilingua*, tome II, Électromagnétisme 1, 1969.
(11) Le cours de Physique de Feynman, *Bilingua*, 1970, tome III, Mécanique Quantique.
(12) L. Landau et E. Lifchitz, Physique théorique, édit. Mir, Moscou, 1966, tome II, Théorie du Champ.
(13) L. Landau et E. Lifchitz, Physique théorique, édit. Mir, Moscou, 1969, tome VIII, Électrodynamique des Milieux continus.
(14) L. Landau et E. Lifchitz, Physique théorique, édit. Mir, Moscou, 1967, tome III, Mécanique quantique.
(15) E. U. Condon, Hand-Book of Physics, Mc Graw. Hill, 1967, p. 7-22.
(16) H. Shull et G. G. Hall, *Nature*, 1959, **184**, 1559.
(17) P. A. M. Dirac, The Evolution of the Physicist's Picture of Nature, *Scientific American*, 1963, **208** (4), 45.
(18) J. Salmon et A. Gervat, Mécanique quantique, tome II, Masson, 1967, p. 94.
(19) J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, Mc Graw-Hill, New York, 1959, p. 165.
(20) V. N. Kondratiev, La structure des atomes et des molécules, Masson, 1964, p. 115.
(21) C. Candler, Atomic Spectra, Hilger & Watts, Londres, 1964, p. 6.
(22) N. H. Davies, S.I. electric and magnetic units for chemists, *Chem. in Britain*, 1971, **7** (8), 331.
Cet article contient plusieurs erreurs, qui ont été relevées dans les numéros suivants, en particulier p. 488.
(23) R. McWeeny, *Nature*, 1973, **243**, 196.

CORNUES DE ZAÜ



A propos de Pasteur (1822-1895)

Au soir de sa vie, Jean-Baptiste Biot accueillait dans la joie un jeune normalien venu lui faire part de ses recherches. « Mon cher enfant, confiait-il à son visiteur, j'ai tant aimé les sciences que cela me fait battre le cœur. » L'« enfant » était Louis Pasteur, né à Dôle le 27 décembre 1822, frais émoulu de l'École de la rue d'Ulm où il avait reçu l'enseignement pratique de Jérôme Balard, l'homme du brome.

L'émotion de Biot se justifiait. Ayant observé que la térébenthine déviait la lumière polarisée, et que ce singulier phénomène se retrouvait chez les sucres, dans plusieurs essences ou dans les solutions de quelques acides organiques, l'éminent physicien avait annoncé que le « pouvoir rotatoire » représentait désormais pour diverses matières une constante significative. Or, ce fait important avait été jusque là négligé. « Les chimistes ne sont que des cuisiniers, bougonnait l'auteur de la découverte. Ils ne savent pas tirer parti de l'admirable instrument que je leur ai mis entre les mains. »

Après quelque trente ans d'attente, il y avait enfin du nouveau, semblait-il, avec ce Louis Pasteur sortant de l'ombre et ayant présenté pour seconde thèse, en 1847, une étude sur la polarisation des liquides. Il avait engagé à cette date, sur les acides tartriques, un examen cristallographique qui n'avait été interrompu, lors des événements de 48, que par un court séjour dans la garde nationale. Le travail repris, Pasteur n'avait pas tardé à voir que les cristaux tartriques présentaient sur la moitié de leurs arêtes des facettes non superposables devant une glace. Ce fait ne traduisait-il pas une absence de symétrie dans la répartition des atomes ? Ainsi s'expliquerait peut-être la déviation lumineuse observée par Biot.

Les choses n'étaient pas aussi simples. D'autres cristaux, les *para*-tartriques, que Biot avait trouvés inactifs sur la polarisation, offraient la même dissymétrie cristalline. Mais fait plus singulier, leurs demi-faces s'inclinaient, pour un même observateur, tantôt à droite, tantôt à gauche. Le tri patient et manuel de ces deux variétés révélait que chacune déviait de façon inverse la lumière, tandis que leur mélange à parties égales donnait les solutions inactives de Biot. En bref, l'acide paratartrique était « dédoublable », et de ses deux composantes la droite n'était autre que l'acide

tartrique du raisin. A soixante-quatorze ans, Biot avait suivi dans l'émotion cette série d'expériences, après avoir pris soin de les contrôler.

De telles observations allaient d'un seul coup distancer et briser les controverses qui avaient tant duré sur la réalité d'un agencement atomique. Bientôt, en effet, l'attention de Pasteur se fixait sur un autre acide tartrique, dit *racémique* et inactif sur la lumière polarisée, qu'un fabricant d'Alsace avait incidemment obtenu trente ans plus tôt. On en avait depuis lors perdu la trace lorsque le corps réapparaissait en Saxe, vers 1852, sans que sa source exacte fût repérée ni qu'une enquête remontant aux usines de tartres bruts, à Venise ou à Trieste, en eût fourni l'explication. Le 24 mai 1853, la poste transmettait de Strasbourg le télégramme suivant : « Monsieur Biot, Collège de France. Je transforme l'acide tartrique en acide racémique. Pasteur. » Une lettre confirmait le résultat. «... Voilà donc ce fameux racémique, que j'ai été chercher jusqu'à Vienne, préparé artificiellement à partir de l'acide tartrique. J'ai cru longtemps cette transformation impossible... » Biot répondait le 2 juin. « Je vous félicite. Votre découverte est maintenant complète. » Que s'était-il passé ? Pasteur avait chauffé durant plusieurs heures, à température élevée (170°), un sel d'acide tartrique actif *. L'acide racémique s'était alors formé.

Il se devait, dès cet instant, que la dissymétrie moléculaire devint le centre de réflexions étendues. « La vie, écrit Pasteur, doit être fonction de la dissymétrie ou des conséquences qu'elle entraîne. L'univers est dissymétrique, car on placerait devant une glace l'ensemble des corps composant le système solaire que l'on aurait une image non superposable à la réalité. Le mouvement même de la lumière solaire est dissymétrique. Je pressens que toutes les espèces vivantes sont primordialement, dans leur structure, dans leurs formes extérieures, des fonctions de la dissymétrie cosmique. »

Ainsi, l'intuition géniale et les recherches de Pasteur affirmaient-elles pour la première fois une anatomie rigide dans l'architecture moléculaire. Il serait désormais permis de parler de positions atomiques dans l'espace, d'envisager que ces positions soient commandées par des considérations géométriques. Aujourd'hui même nous percevons plus clairement encore le sens et la valeur de ces données si l'on remarque leur indépendance devant toute hypothèse sur l'organisation de la matière, leur liberté à l'égard de toute théorie de détail. Sans le principe qui venait d'en être le fruit, on ne pouvait ni atteindre ni exploiter les données à venir, à une époque où déjà la simple réalité des molécules était l'objet de discussions. Sans la loi fondamentale qu'il avait énoncée, Pasteur n'aurait pu, de proche en proche et par la profondeur de ses vues, dominer progressivement de ses conceptions la biologie tout entière.

*
* *

Il serait hors de propos, dans ce dernier domaine, de vouloir résumer ici l'œuvre incomparable de Pasteur, dont chacun connaît d'ailleurs les lignes essentielles.

Après avoir été professeur suppléant de chimie à la Faculté de Strasbourg, le jeune normalien était devenu en 1854, à 32 ans, doyen de la Faculté des sciences de Lille. Cette fonction allait le conduire à diriger ses études vers les fermentations, dans une région où régnaient les notions les plus étranges sur les « ferments ». Si ses travaux à cet égard sont devenus depuis longtemps classiques, sans doute connaît-on moins certaines de leurs vicissitudes, qui intéressent pourtant au premier chef l'histoire des sciences.

Après une première série de recherches sur la fermentation lactique, dont il avait communiqué les résultats, par gratitude, à la Société des Sciences de Lille, Pasteur apprenait que l'École normale traversait des moments difficiles. « A mon avis, écrivait-il, elle n'est plus que l'ombre d'elle-même. » Il estima donc devoir quitter Lille et accepter rue d'Ulm la direction des études scientifiques malgré l'extrême indigence des moyens dont il allait disposer *.

Il avait déjà engagé une étude saisissante sur la fermentation alcoolique et abordé le problème majeur des générations spontanées, il était même depuis quelques mois membre de l'Académie des sciences, dans la section de minéralogie, lorsque le bruit courut, en 1863, de la création d'une seconde chaire de chimie au Collège de France. On chuchotait ci et là que son titulaire serait Berthelot. Après avoir hésité, Pasteur protesta devant l'Académie : « Pourquoi donc ceux qui croiraient avoir des titres ne pourraient-ils pas être admis à les faire valoir ? Et ceux-là surtout qui, ainsi que moi, attendent depuis six ans sans impatience que nos maîtres nous laissent la carrière ouverte dans l'enseignement ? Ma conclusion est celle-ci : le jour où une chaire de chimie organique sera créée, si j'en ai la liberté — et cette liberté je la réclamerai instamment comme un droit —, je me porterai candidat... »

Le décret portant simple création de cours fut signé le 24 décembre. Il apportait la nomination de Berthelot, qui avait alors 36 ans. Mais ceux-là même qui apprirent la nouvelle avec amertume ne furent-ils pas vite rassurés par le génie d'un Pasteur restant épris de biologie, plutôt que d'une chimie organique déjà généreusement servie ?

Treize ans plus tard, Pasteur et Berthelot allaient engager, devant la tribune de l'Académie, la longue et douloureuse « querelle des fermentations », qui devait faire l'objet d'une suite de notes publiées pendant trente mois aux *Comptes rendus*, depuis le 3 juillet 1876 jusqu'au 20 janvier 1879. A la suite d'une première communication de Pasteur et Joubert sur la fermentation de l'urine (1876, t. 83, p. 5-8), Berthelot (p. 8-9) avait fait remarquer qu'il y avait lieu de distinguer « le rôle des êtres microscopiques, qui sécrètent les ferments, et celui des ferments eux-mêmes ». Pasteur (p. 10) avait cependant maintenu son affirmation quant à un « organisme-ferment ». Ce fut alors que la controverse se développa, dans des circonstances qui méritent d'être rappelées.

Le 20 juillet 1878, la *Revue scientifique* consacrait l'un de ses articles aux dernières expériences de Claude Bernard. Elle rappelait en la circonstance que lorsque l'illustre physiologiste était mort, son génie était dans toute sa force et son esprit n'apparaissait en rien diminué. La preuve en était bien dans les ultimes recherches qu'il avait engagées sur la fermentation alcoolique. Dans ce domaine demeuré pour lui toujours mystérieux, Bernard avait annoncé à ses amis et ses élèves qu'il croyait avoir fait des découvertes

* Le sel de cinchonine.

* Deux pièces de grenier, sans même l'aide d'un garçon de laboratoire.

Université de France.

Ecole Normale Supérieure.

Paris, le 15 Mai 1862

ARCHIVES NATIONALES

Monsieur le Directeur,

Depuis six années je m'occupe de recherches expérimentales sur les fermentations. Vous connaissez ces travaux, que vous avez souvent encouragés, et dont les premiers résultats ont reçu la haute approbation de l'Académie des Sciences qui les a récompensés par deux de ses grands prix. Tout récemment ils ont eu l'heureuse fortune d'attirer l'attention de l'Empereur qui en désire la continuation et l'extension.

Cette faveur inespérée m'impose des devoirs auxquels je voudrais ne pas faillir. Pour y satisfaire dans la mesure de mes forces, j'aurais besoin d'obtenir un agrandissement, très modeste toutefois, de mon laboratoire. Vous savez, Monsieur le Directeur, que ce laboratoire se compose de quatre cabinets, chacun de dimension fort restreinte, si réduite encore par les appareils d'expériences, qu'il faut y marcher avec précautions pour ne pas se heurter de tous côtés à ces appareils. L'exiguïté de ces cabinets m'oblige en outre à l'emploi d'ustensiles de très petit volume, ce qui gêne beaucoup le genre de travaux que je poursuis en ce moment. Je n'ai pas besoin d'insister, Monsieur le Directeur. Dans les visites que vous aimez à rendre aux objets de vos études vous avez été souvent le témoin de ces embarras. Voici dès lors ce que je désirerais.

A Monsieur Nisard Inspecteur général de l'Enseign^t sup^r, chargé de la haute direction de l'Ecole Normale

Note remise par Pasteur à M. Nisard, « chargé de la haute direction de l'École Normale », pour obtenir le premier agrandissement de son laboratoire (début de la note).

susceptibles de modifier profondément les théories régnantes. « Cela est dans ma tête, avait-il dit à d'Arsonval, son préparateur, mais je suis trop fatigué pour vous l'expliquer. » A la vérité, il était rare que le savant écrivît par le détail ses résultats avant d'être parvenu à des conclusions complètes. Tout portait donc à regarder les travaux en cours comme définitivement perdus lorsque d'Arsonval retrouvait avec chance le précieux cahier d'observations auquel Bernard se référait.

« *Ce sont là, écrivait alors la* Revue scientifique, *des notes de laboratoire relatant sous une forme sommaire les essais exécutés dans la propriété de Saint-Julien, près Villefranche, à l'époque des vendanges. Les résultats en sont présentés d'une façon trop abrégée pour constituer une démonstration rigoureuse, pas plus que ne le font en général les notes des inventeurs ; une portion de leurs vues et de leurs travaux, souvent la plus décisive, demeurant réservée dans leur esprit jusqu'au jour de la rédaction finale. Ces brèves indications offrent un intérêt spécial parce qu'elles sont accompagnées de ces réflexions personnelles que tout savant original s'adresse à lui-même, à titre de commentaire provisoire de ses observations présentes.*
Claude Bernard avait poursuivi ses expériences au Collège de France pendant les mois de novembre et de décembre, mais aucune note relative à ces dernières recherches n'a pu être retrouvée. Tout ce que nous savons, c'est que ses déclarations, quelques jours avant sa mort, étaient tout à fait conformes aux affirmations générales des notes retrouvées. Dans cet état des choses, plusieurs amis et élèves ont pensé qu'il y avait intérêt pour la science à conserver la trace des dernières préoccupations de ce grand esprit, quelque incomplète qu'elle nous ait été laissée. On y verra comment il entendait attaquer le problème et par quelles voies il espérait en atteindre la solution. »

Ce préambule portait la signature de Berthelot. Venaient à la suite les documents retrouvés en octobre 1877 dans la maison de campagne de Saint-Julien. Lors de son dernier séjour, Claude Bernard n'avait-il pas confié aux fidèles disciples venus le voir, à Paul Bert, à Dastre : « Ah ! Pasteur n'a qu'à bien se tenir... Pasteur n'a vu qu'un côté de la question : la formation de l'alcool est indépendante de toute cellule, l'alcool se forme par un ferment soluble, en dehors de la vie... »

Le 22 juillet, Pasteur faisait connaître sans retard son point de vue (*C.R.*, 1878, t. 87, p. 125-128).

« *L'intérêt que j'ai pris à ces Notes, écrit-il, ai-je besoin d'en parler puisqu'elles portent sur un sujet qui m'occupe depuis plus de vingt années et qu'elles sont de Claude Bernard ! Je dois avouer, toutefois, que cet intérêt n'a pas été pour moi sans un mélange de grande surprise. De la première ligne à la dernière, en effet, elles ont pour objet le contrôle de faits et de conclusions que j'ai souvent produits devant cette Académie, et les vingt dernières lignes sont la condamnation absolue, sans restriction aucune, de mes vues au sujet de la fermentation, en général, et de la fermentation alcoolique en particulier... Ma surprise s'est accrue lorsque j'ai remarqué que toutes ces notes ont été écrites du 1er au 20 octobre dernier, que Claude Bernard a passé le mois de novembre et le mois de décembre parmi nous, assistant très bien portant à nos séances, assis à ma droite vous le savez. Or, il ne m'a pas dit un seul mot de ses nouvelles expériences. N'est-il pas étrange que lui, si franc, si ouvert, si porté vers la libre discussion, qui n'a cessé de me témoigner la plus bienveillante affection, qui chaque semaine pour ainsi dire causait avec moi à cette place sur la fermentation, ait eu par devers lui des preuves convaincantes que j'étais entièrement dans l'erreur et qu'il me l'eût caché sans y faire la moindre allusion ? Cela ne me paraît pas possible : aussi je me demande comment les éditeurs de ces Notes n'ont pas trouvé que c'est chose fort délicate de prendre sur soi, sans y être formellement autorisé par l'auteur, de mettre au jour des notes et des cahiers d'études. Qui d'entre nous ne serait ému à la pensée qu'on agira de même à son égard... ? Contrairement à l'assertion de M. Berthelot, je suis porté à croire que Cl. Bernard n'a fait que s'essayer sur le sujet de la fermentation... Si malgré tout on voulait faire de ces Notes une sorte de manifeste contre mes travaux..., je dirais franchement que Bernard s'est trompé...* »

Au cours de cette séance du 22 juillet (pp. 128-129) Berthelot se contente de reproduire son avant-propos de la *Revue scientifique*. Le lundi suivant, après que Berthelot eut déposé sur le bureau de l'Académie le manuscrit de Cl. Bernard, Pasteur (pp. 185-188) cite et met en cause des divergences entre ce document et la reproduction qu'en a faite la *Revue scientifique*.
« J'aurais désiré, dit-il, que la publication eût été très fidèle, que de plus elle eût été suivie d'un commentaire expérimental de la part de ses éditeurs... Je dirai en terminant que je suis toujours résolu à répéter les expériences de Cl. Bernard... »
Berthelot (pp. 188-189) se plaît à féliciter Pasteur de cette intention, dont le résultat pourrait bien être, écrit-il, « que la fermentation alcoolique soit, comme la plupart des autres, ramenée à des actes purement chimiques. »

La polémique se poursuit le 25 novembre (*C.R.*, 1878, 87, 813-819), par une nouvelle critique de Pasteur (p. 813) à l'égard d'un manuscrit « qui est une des révélations les plus curieuses qui se puissent voir de l'influence d'un système défectueux sur l'esprit même le plus juste... C'est ma conviction, écrit-il, que si M. Berthelot n'avait pas été prévenu par des idées préconçues, il n'eût pas publié dans la forme où il l'a fait le travail de l'illustre physiologiste. »
Suit la réfutation des essais de Cl. Bernard, engagée expérimentalement par Pasteur dès le 4 août, après que de nouvelles serres aient été construites et achevées spécialement pour ce contrôle. « La question du ferment soluble est donc jugée, conclut Pasteur ; ce ferment n'existe pas, là où Bernard a cru le découvrir... La gloire de notre illustre confrère ne saurait en être diminuée. »

C'est maintenant à Berthelot d'affirmer, le 16 décembre (pp. 949-952), qu'en publiant les Notes de Bernard c'est non point « pour ouvrir une polémique, mais signaler une nouvelle voie de recherches. Au surplus, il regrette que les nouvelles expériences de Pasteur n'aient pas eu pour but de découvrir le ferment soluble entrevu par Bernard, plutôt que de décrire une fois de plus les conditions dans lesquelles la production de ce ferment est insuffisante pour permettre son extraction. « La tendance générale de la science moderne, conclut-il, est de ramener l'étude des fermentations à des explications purement chimiques. »

Une amertume se fait jour au 30 décembre (pp. 1053-1059) lorsque Pasteur écrit : « Peut-être aurais-je pu prévoir que, derrière l'obstacle dressé inopinément contre mes travaux par la publication du manuscrit posthume de Bernard, je trouverais notre confrère M. Berthelot. » Il affirme longuement que les

Pasteur et ses collaborateurs réunis dans la bibliothèque de l'Institut Pasteur. Roux et Calmette sont assis à la droite de Pasteur.
(Photo H. Roger Viollet)

fermentations proprement dites « doivent être considérées comme liées à des actions de nutrition accomplies en dehors d'oxygène libre », puis il apostrophe son contradicteur avec fermeté : « M. Berthelot peut-il, oui ou non, contredire, non par des vues *a priori*, mais par des faits sérieux ? Si oui, que notre confrère veuille bien le dire, si non, il n'y a pas d'objet de discussion entre nous. » Tel n'est pas le sentiment de Berthelot de vouloir réduire à ce dilemme l'immense problème doctrinal que posent les fermentations. Aussi reprend-il ses arguments le 6 janvier (*C.R.*, 1879, 88, 18-20) en achevant sa Note sur le ton courtois. « Assez de belles découvertes ont fondé la renommée de M. Pasteur pour qu'il puisse renoncer sans dommage à une théorie si peu justifiée par les faits. » Pasteur répond le 13 janvier (pp. 58-61) : « J'ai consacré toutes les vacances dernières au contrôle expérimental et j'en éprouve encore une extrême fatigue. J'ai fait ce qu'aurait dû faire M. Berthelot avant de mettre au jour les Notes de notre cher et regretté confrère. »

Tout au long de sa nouvelle publication du 20 janvier (pp. 103-166), Berthelot maintient cependant « qu'il lui paraît permis d'affirmer qu'en général la vie sans air n'est pas la fermentation, pas plus que la fermentation en général n'est la vie sans air. Il n'existe point de corrélation chimique nécessaire entre ces deux ordres de phénomènes. Cl. Bernard le déclarait et je partage son opinion ». Dans sa troisième réponse, le 27 janvier (pp. 133-137), Pasteur s'irrite en qualifiant son contradicteur d'homme « ondoyant et divers », en blâmant ses appréciations à son égard pour voir « si elles ne se transformeraient pas dans cette vieille et toujours jeune histoire de la paille et de la poutre », en fustigeant ses hypothèses de ferment. « Ah ! qu'elles donnent peu de peine, écrit-il, qu'elles donnent peu d'efforts... Entre M. Berthelot et moi-même, il y a cette différence qu'à ce genre d'hypothèses jamais je ne fais voir le jour, si ce n'est lorsque j'ai reconnu qu'elles sont vraies et permettent d'aller de l'avant. M. Berthelot, lui, les publie. »

L'apostrophe ne manque pas d'être relevée par Berthelot le 3 février (pp. 197-201), en même temps qu'il affirme ne pas faire plus d'hypothèses que Pasteur lui-même. Soutenant donc l'idée que les assertions de son confrère sont elles aussi sans preuves, il écrit : « Ainsi nous n'avons affaire qu'à de pures imaginations dans toute cette physiologie nouvelle que M. Pasteur déclare aujourd'hui avoir inaugurée, après avoir assuré avec plus de vérité il y a quelques semaines qu'il ne la connaissait nullement. Quoi qu'il en soit, la discussion actuelle me semble épuisée... »

Il n'en est rien, car une quatrième réponse de Pasteur remet tout en cause le 10 février (pp. 255-261). Le style en est encore plus mordant. « En signalant des faits qui ont inauguré une physiologie nouvelle, aurais-je donc fait à l'amour-propre de notre confrère une blessure vive ?... A qui M. Berthelot espère-t-il donner le change sur le sens de mes paroles ?... Je n'ai pas encore compris qu'après la réfutation que j'avais faite de l'écrit posthume de Bernard, écrit qui m'avait si hardiment provoqué, notre confrère quelque peu meurtri

par cette réfutation pût aborder une lutte nouvelle sans autre arme que l'hypothèse, arme proscrite dans le sein de l'Académie des Sciences depuis qu'elle existe... » Pasteur cite alors le jugement déjà prononcé en 1861 sur son œuvre « par l'illustre doyen de l'Institut et de cette Académie : M. Chevreul. » En fait, la discussion s'achève. « Je me hâte de reconnaître avec empressement, conclut Pasteur, qu'il y a un passage de la note de mon savant confrère sur lequel je suis tout à fait de son avis : c'est que la discussion actuelle est épuisée. Bien plus, j'ose dire qu'elle a eu ce caractère avant même de naître. »

A résumer, en effet, cette discussion passionnée, disons qu'un profond malentendu en avait été la cause. Pour Pasteur, la fermentation allait de pair avec la vie de la levure. Pour Claude Bernard et Berthelot, la fermentation n'était qu'un phénomène chimique dû à un catalyseur soluble né de la levure vivante. L'existence d'un tel catalyseur, ainsi entrevu intuitivement, devait être établie vingt ans plus tard, en 1903, par Édouard Buchner. Les travaux de Buchner seraient honorés du prix Nobel de Chimie en 1907.

Est-il besoin de le souligner, la véritable nature de la querelle des fermentations était d'ordre philosophique plutôt qu'expérimental. Aux tendances positivistes, au rationalisme de Berthelot, Pasteur opposait un spiritualisme fervent, une foi intime qui avait pour lui, disait-il, « ce double caractère de s'imposer et d'être incompréhensible. » Ainsi s'explique qu'en dépit de quelques emportements, le débat n'avait jamais cessé de revêtir ces formes du langage qu'appelle toujours, chez les esprits de haut rang, la recherche ardente d'une vérité. Les traces en étaient bientôt effacées. Berthelot écrivait à Pasteur le 5 novembre 1879 :

Mon cher Pasteur,

Je n'ai pu aller vous faire compliment du mariage de votre fille, mais je ne voudrais pas que vous crûssiez que c'est indifférence ou manque de sympathie.
Quelle que puisse être la diversité de nos opinions sur des points isolés de la science, nous poursuivons le même but dans la vie : nous sommes, suivant le vieux proverbe, des rameurs de la même galère.
Tenez-moi donc, je vous prie, pour heureux de tous vos bonheurs et pour associé à toutes vos affections.
M. Berthelot.

Pasteur répondait le même jour :

Mon cher Berthelot,

Je suis fort sensible à votre bon souvenir et aux sentiments que vous m'exprimez pour l'heureux événement de famille que nous avons célébré hier.
Les discussions scientifiques que j'ai soutenues ne m'ont jamais suggéré la moindre amertume contre mes adversaires et, en ce qui vous concerne particulièrement, j'ai toujours été animé de la plus sympathique et de la plus profonde estime.
Votre très dévoué et très affectionné confrère et ami,
L. Pasteur.

Chemicus

Analyses des livres reçus

Organic Photochemistry, Vol. 3,
par O. L. Chapman,
publié par Marcel Dekker, New York, 1973; 311 p.; $ 18,75.

Obéissant à la même préoccupation que les précédents ouvrages de la série, de faire le point des connaissances actuelles dans un domaine donné de la photochimie organique, ce troisième volume traite de trois sujets :

La photo-isomérisation cis-trans des oléfines, par J. Saltiel, J. d'Agostino, E. D. Megarity, L. Metts, K. R. Neuberger, M. Wrighton et O. C. Zafiriou (Florida State University, Tallahassee) (113 p.), qui consiste en une discussion très détaillée des observations expérimentales récentes (effectuées surtout en phase liquide), reliées aux divers mécanismes proposés pour expliquer cette photo-réaction, l'une des plus anciennement connues. Pour aller des exemples les mieux compris à ceux qui ont été moins longuement étudiés, on envisage successivement la photo-isomérisation des stilbènes, celle des diènes-1,3, puis celle d'oléfines simples. Dans chacun des cas, on discute le mécanisme par triplets qui justifie les isomérisations photo-sensibilisées et englobe l'important problème des transferts d'énergie électronique, puis le mécanisme par singulets dont l'intervention est caractérisée comme générale dans les irradiations directes. La délicate question des excitations non verticales est spécialement traitée en vue de dégager l'orientation d'études ultérieures. L'article, dont les conclusions sont parfois difficiles à dégager, s'adresse évidemment aux spectroscopistes et physico-chimistes spécialisés dans les études mécanistiques plus qu'aux purs organiciens.

Photochimie des hétérocycles à trois chaînons, par N. R. Bertonière et G. W. Griffin (Louisiana State University, New-Orleans) (80 p.), qui passe en revue les photo-réactions, surtout fragmentations et réarrangements, de ces molécules tendues qu'on a intensément explorées au cours de ces dernières années avec le souci de leur utilité synthétique potentielle. On constate ainsi que ces hétérocycles ne sont que superficiellement apparentés et que les transformations qu'ils subissent dépendent essentiellement de la

nature de l'hétéro-atome.
Sont tout d'abord longuement développées celles des *oxirannes*, classés par catégories : *oxirannes non aromatiques*, *aryloxirannes* qui se fragmentent facilement en arylnitrènes, α-β *époxy-cétones* pour lesquelles deux types principaux sont distingués : l'isomérisation de valence, photochrome, entre oxydes d'arylcyclopenténones et oxydes de pyrylium et l'isomérisation en β-dicétones.
Viennent ensuite les hétérocycles azotés : *aziridines* qui s'ouvrent de manière disrotatoire en *ylures* d'azométhines, *aziridinyl-cétones* dont la photochimie apparaît dominée par la structure stérique, *azirines* dont les photo-cyclo-additions peuvent être rationnalisées par une ouverture à l'état excité en ylures de nitrilium, *diazirines* génératrices de carbènes, *oxaziridines* formées par photo-isomérisation des nitrones et thermiquement instables.
L'article se termine par un chapitre sur les dérivés sulfurés : *thi-irannes* et dioxydes de *thi-irènes* dont la photolyse se traduit principalement par une expulsion de soufre ou de SO_2.
Il faut ajouter que si la matière de l'article couvre la littérature jusqu'à la fin de 1970, un supplément fait mention des résultats additionnels publiés jusqu'à Avril 1972.

Photochimie des cétones cycliques, par O. L. Chapman et D. S. Weiss (Lowa State University, Ames) (91 p.), qui résume sous une forme relativement condensée l'essentiel des résultats acquis dans ce vaste domaine, l'un des plus étudiés depuis les débuts de la photochimie organique moderne. Devant l'extrême abondance des faits, les auteurs n'ont pas cherché à présenter une revue encyclopédique, mais plutôt à sélectionner des exemples illustrant les réactions fondamentales des cétones en solution ou apportant des informations utiles à la compréhension de leurs mécanismes. Une attention spéciale est prêtée aux données quantitatives concernant les propriétés des états excités et aux constantes de vitesse des processus primaires, lesquelles rassemblées en tableaux seront particulièrement appréciées. L'article est divisé en deux chapitres traitant séparément des :
Cétones cycliques α-β insaturées : propriétés des états excités, en particulier voisinage des niveaux triplets $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, réarrangements des cyclopenténones, cyclohexénones et cyclohexadiénones, processus d'abstraction d'hydrogène avec la compétition réarrangement-photoréduction, cyclo-additions avec une discussion sur le rôle des exciplexes,
et des *Cétones cycliques non conjuguées :* propriétés des états excités (absorption et émission), facteurs influant sur la coupure en α (par triplets et singulets), puis sur les processus secondaires, en particulier sur la formation des aldéhydes insaturées et des cétènes, les réactions d'abstraction d'hydrogène inter- et intramoléculaires (scission en β), la formation d'oxétannes. Sont examinées ensuite diverses catégories de cétones cycliques qui présentent des comportements spéciaux : cétones substituées par un cyclopropyle, cétones β-γ insaturées, thia-cyclanones.

Cet exposé synthétique et complet, qui met l'accent sur les mécanismes et en révèle les aspects encore incertains, doit contribuer utilement au développement de l'enseignement et de la recherche en photochimie. C'est d'ailleurs la conclusion qu'on peut appliquer à l'ensemble de cette série en souhaitant que les futurs rédacteurs réussissent à maintenir le difficile équilibre entre les deux aspects : synthétique et physico-chimique de la photochimie organique.
J. Rigaudy.

Activation and decay tables of radioisotopes,
par E. Bujdoso, I. Reher, G. Kardos,
publié par Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1973 ; 575 p. ; Dfl 100.

Ce livre de près de 600 pages est un ensemble de tables numériques permettant de calculer de façon simple l'activité produite dans les matériaux lors d'irradiation dans les neutrons thermiques (réactions (n,γ) uniquement) en fonction de la durée d'irradiation, et donnant le facteur de décroissance de l'activité en fonction du temps écoulé depuis la fin de l'irradiation. Ces tables se rapportent à 173 isotopes stables de 80 éléments. Pour les 249 radioisotopes produits par irradiations, elles donnent également la valeur de la période de décroissance, les énergies du rayonnement γ et leurs intensités relatives. Elles peuvent aussi être utilisées pour calculer l'activité produite par filiation pour différents temps d'irradiation et de « décroissance ».

Conçu d'une manière simple à utiliser, ce livre sera d'un très grand intérêt pour toute personne désirant connaître rapidement l'activité à attendre après une irradiation dans un flux de neutrons thermiques et un certain temps de décroissance. Sa place se trouve en particulier dans tous les laboratoires d'analyse par activation, de radiochimie, de production de radioisotopes et tout utilisateur éventuel de radioisotopes. Ces tables numériques permettent en effet de calculer simplement l'activité prévisible après irradiation et par suite la sensibilité de l'analyse par activation en fonction du temps d'irradiation ainsi que le taux de production des radioisotopes. Pour l'emploi des radioisotopes, elles donnent immédiatement le facteur de décroissance et la correction à apporter aux résultats expérimentaux. En fait, ce livre rendra les plus grands services chaque fois que l'on voudra calculer rapidement et simplement l'activité d'un radioisotope après une irradiation dans un réacteur nucléaire.
B. Vialatte.

Determination of the light elements in metals a bibliography of activation analysis papers (N.B.S. Technical Note 524),
par U.S. Department of Commerce, Washington, Issue May 1970,
publié par G. J. Lutz, 75 cents.

Cette publication est un extrait d'un recueil bibliographique plus important sur l'analyse par activation en général préparé par le « National Bureau of Standard » des États-Unis (Washington D.C.). Les références peuvent être retrouvées facilement grâce à leur classement par auteur, par élément et par matrice ou par réaction nucléaire utilisée pour l'activation. Les éléments étudiés sont le bore, le carbone, l'azote, l'oxygène, le phosphore, le silicium et le soufre.

D'un emploi très simple, cette publication permet de retrouver facilement la liste des articles parus sur le dosage par activation des éléments légers et toute personne intéressée pourra ainsi disposer d'un ensemble assez complet de références. Il convient cependant de noter que quelques références ont été omises et que la date de publication de ce recueil est relativement ancienne (Mai 1970) pour un domaine où les techniques évoluent très rapidement. C'est pourquoi les auteurs, poursuivant leur travail, projettent de publier régulièrement des compléments qui permettraient de tenir cette bibliographie à jour. Elle est en effet très utile pour faire le point avant toute recherche ou utilisation de l'analyse par activation pour le dosage des éléments légers.
B. Vialatte.

M.T.P. International Review of Science Organic Chemistry, Vol. 1 : Structure determination in organic chemistry,
sous la direction de D. H. Hey,
publié par Butterworth, Londres, 1973 ; 306 p. ; £ 10,00.

Le but, ambitieux, de la première série des M.T.P. Reviews en chimie est de couvrir les points les plus saillants des travaux publiés entre 1967 et 1971, trente-trois volumes étant prévus pour l'ensemble de cette Science (la deuxième série, lancée en 1974 portera sur les années 1971 à 1973, etc.). La série *Chimie organique* s'ouvre ainsi sur un volume de détermination des structures, édité par W. D. Ollis, qui comporte dix contributions d'une trentaine de pages sur les questions jugées les plus importantes (on notera que l'infrarouge et d'autres techniques physiques sont rejetées dans un autre volume, de la série *Chimie-physique*). On trouvera ainsi traitées :

la *stéréochimie*, sa nomenclature et l'analyse conformationnelle théorique par J. F. Stoddart ;

la *spectrométrie de masse*, son instrumentation (en y comprenant les techniques voisines comme l'I.C.R. ou l'ionisation de champ), l'analyse des spectres et une illustration de ses grandes applications par J. M. Wilson ;

la *spectroscopie U.V.-visible* par C. J. Timmons, qui insiste sur la spécificité de la technique par rapport à celles aujourd'hui plus populaires, comme la R.M.N., en particulier pour les études de stéréochimie ;

les *propriétés chiroptiques* des oléfines, polyènes, composés carbonylés et aromatiques étudiés par O.R.D., dichroïsme circulaire, etc. par D. Neville Jones ;

la *R.M.N.* du proton et du carbone, essentiellement (en insistant sur les effets propres aux études de stéréochimie, comme celui des lanthanides ou l'effet Overhauser nucléaire) par I. O. Sutherland ;

la *cristallographie* par diffraction des rayons X appliquée à l'étude des liaisons intra ou intermoléculaires, par A. F. Cameron.

Les quatre chapitres qui suivent portent, non plus sur des techniques d'application universelle en chimie organique, mais sur des domaines particulièrement importants où ces techniques ont été mises en œuvre concurremment pour la connaissance structurale

des *intermédiaires réactionnels* (carboniums, carbanions, carbènes, etc.) par J. McKenna ;

des *produits naturels* par E. Haslam ;

des *acides nucléiques* par G. M. Blackburn ;

des *produits de biosynthèse* (alcaloïdes, en particulier), par R. Ramage.

L'ensemble du volume donne une impression de grande homogénéité dans le niveau et l'esprit des contributions, homogénéité liée sans doute au fait que les auteurs — tous anglais et en majorité de l'université de Sheffield, à laquelle appartient l'éditeur — semblent avoir été fortement encadrés par celui-ci. Une telle impression est assez rare à la lecture des ouvrages à auteurs multiples, si nombreux aujourd'hui, pour qu'on la souligne. Cette homogénéité s'établit d'ailleurs à un niveau très satisfaisant, la présentation des techniques se

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.

COMARCO

alfac

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

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

M .....

Raison Sociale .....

.....

Adresse .....

.....

faisant avec concision et clarté et le choix des exemples avec soin.
G. Mavel.

M.T.P. International Review of Science, Physical Chemistry. Vol. 7, Surface Chemistry and Colloids, sous la direction de A. D. Buckingham, publié par Butterworth, 1972 ; 306 p. ; £ 10,00.

Suivant les mêmes principes que l'ouvrage précédent, mais avec un éditeur et une majorité d'auteurs américains, cet ouvrage donne d'une branche somme toute plus limitée de la chimie une revue relativement plus complète (à l'exclusion des phénomènes électriques liés à ce domaine). L'état « liquide » est ainsi représenté par plusieurs articles, sur les monocouches insolubles, les micelles, les hydrosols (un chapitre étant spécialement consacré aux membranes), les surfaces solides par à peu près autant de contributions sur les méthodes de caractérisation, l'adsorption physique et chimique, l'état « gazeux » par un article sur la nucléation. On trouve ainsi successivement traités :

Les *monocouches insolubles* par G. L. Gaines, qui fait, en 24 pages et 211 références, le point des travaux parus entre 1966 et 1971, en insistant sur les développements les plus marquants, tels ceux consacrés à la viscosité superficielle ;

H. Ti Tien, qui avait déjà publié des revues sur les membranes bicouches lipidiques (en particulier dans le volume 1 de « The Chemistry of Biosurfaces » donne ici une revue détaillée (54 pages, 347 références) pour les années 1963-1971 des *membranes* naturelles et artificielles, en mettant l'accent sur les études de structures et sur les réalisations de modèles ; tels les liposomes ;

Les *récents progrès dans les méthodes d'étude des surfaces solides* ne comportent, par contre, que quelques exemples typiques choisis par W. P. Ellis (18 pages, 46 références), pour illustrer les possibilités de la diffraction des électrons lents (en insistant sur les problèmes d'interprétation), et des spectroscopies Auger et E.S.C.A. ;

On retrouve une présentation plus exhaustive pour l'*agrégation des surfactifs* (49 pages, 270 références) dont P. Ekwall, I. Danielsson et P. Stenius examinent les équilibres de phase, les structures correspondantes (principalement en présence d'eau), leur stabilité, leur thermodynamique, leur dynamique ; de nombreux diagrammes de phase sont reproduits pour des systèmes ternaires eau-solvant organique-surfactif ;

La théorie de la *nucléation homogène* à partir de la phase vapeur est présentée (42 pages, 58 références) par G. M. Pound, K. Nishioka et J. Lothe à partir du modèle classique de la goutte, avec une discussion critique des modèles de Reiss, Katz, Cohen et Reiss, Kikuchi, puis la description des simulations sur calculateur ;

S. J. Gregg montre essentiellement comment d'une manière désormais classique la *physisorption* des gaz (35 pages, 146 références) permet l'étude des surfaces spécifiques, des porosités et de leurs distributions, en particulier des microporosités ; le problème de l'hydrophilie et de l'hydrophobie des surfaces minérales est considéré plus particulièrement ;

H. Wise prend, pour sa part, le *tungstène* comme exemple de substrat pour la chimisorption de CO, H_2 et N_2 (respectivement types d'adsorption moléculaire, atomique et mixte), les observations correspondantes venant principalement de la diffraction des électrons lents et la désorption éclair en ultra-vide (16 pages, 49 références) ;

D. H. Napper et R. J. Hunter, enfin, ont écrit le chapitre le plus fourni (66 pages, 365 références) sur les *hydrosols*, comprenant successivement l'examen de la préparation et des caractéristiques des colloïdes (sols et latex) dans l'eau, la détermination de la charge et du potentiel interfacial, la théorie de la stabilité des sols et la pratique de leur coagulation.
G. Mavel.

Annual review of physical chemistry, Vol. 23, 1972, par H. Eyring, publié par Annual reviews Inc., Palo Alto, 1972 ; 555 p. ; $ 10,50.

Cette nouvelle cuvée des Annuals Reviews s'ouvre sur une histoire de la chimie physique au Japon par le Pr. Mizushima et englobe la revue des nouveautés (jusqu'à 70 ou 71 le plus souvent) dans la plupart des branches classiques de cette science et dans quelques-unes plus nouvelles, comme la chimie « lunaire ». Nous allons rapidement égrener ces diverses contributions (rappelons qu'elles sont éditées en fascicules séparés, à raison de 1 dollar pièce) :

spectroscopie électronique par C. J. Ballhausen et A. E. Hansen (qui discutent principalement l'approximation de Born-Oppenheimer et ses implications dans l'étude des états vibroniques) ;

structure et transitions électroniques dans les *solides sous haute pression* par H. C. Drickamer et C. W. Franck (en particulier les alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares ; la discussion est étendue à la transition métal-isolant et enfin aux aromatiques et à leurs complexes) ;

solutions de non électrolytes par R. H. Stokes et K. N. Marsk faisant suite à la revue de Scott et Fenby dans le volume 20 ;

diffusion inélastique et effet Raman par W. L. Peticolas, article consacré principalement aux possibilités qu'offrent la diffusion Brillouin et l'élargissement des raies Rayleigh pour la connaissance des mouvements browniens des molécules (molécules biologiques et polymères en particulier) les études par effet Raman des dimères instables, tel $(H_2)_2$ sont également passées en revue ;

polyélectrolytes par G. S. Manning, sujet qui n'avait pas été traité depuis 1952 et dont on trouvera là une description détaillée, tout au moins en ce qui concerne les aspects thermodynamiques et les propriétés de transport (les aspects structuraux étant, par contre, écartés) ;

pour la *spectroscopie infrarouge*, désormais séparée de la spectroscopie Raman de vibration, on trouvera, par G. E. Ewing, une description détaillée des techniques nouvelles (spectroscopie par transformée d'Hadamard, spectroscopie dite optoacoustique, balayage ultra rapide) qui offrent des possibilités excitantes, de même que les nouvelles sources laser réglables ; quelques applications inhabituelles (dans le domaine spatial, dans celui de la catalyse, en milieu nematique, etc.) sont enfin évoquées ;

structure et fonction des *protéines* par A. D. McLachlan qui s'attache aux relations structure-activité à la lumière des données récentes des rayons X et des diverses spectroscopies;

la *R.M.N.* est envisagée uniquement par T. C. Farrar, A. A. Maryott et M. S. Malmberg sous l'angle des mécanismes de relaxation et du développement de l'utilisation de la transformée de Fourier;

plutôt que de passer systématiquement en revue les divers travaux consacrés aux *champs de force dans les molécules polyatomiques*, T. Shimanouchi et I. Nakagawa en livrent une discussion critique, principalement consacrée aux petites molécules;

cinétique à haute pression en solution où C. A. Eckert met en lumière la connaissance que l'on peut tirer des techniques expérimentales, qu'il décrit en détail, en ce qui concerne la structure et les propriétés des états de transition réactionnels;

R.P.E. dans les liquides (en insistant particulièrement sur la réorientation moléculaire et les phénomènes de relaxation de spin) par J. H. Freed; l'E.N.D.O.R. et la C.I.D.E.P. (chemically induced dynamic electron, polarization, récemment décrite en parallèle à la C.I.D.N.P.) sont également envisagées;

cinétique gazeuse des réactions mono et bimoléculaires, avec diverses excitations, thermiques ou non (en particulier dans des faisceaux moléculaires), par J. Troe et H. G. Wagner;

cinétique en phase hétérogène (à l'exclusion de la catalyse) aux interfaces solide-liquide et solide-gaz, en particulier dans le cas de l'oxydation des métaux, par M. E. Wadsworth;

perturbation de la *corrélation angulaire des rayons gamma*, sujet abordé pour la première fois dans les Annual Reviews, donc avec ses bases théoriques et ses principales applications (étude des propriétés magnétiques nucléaires par exemple) par D. A. Shirley et H. Haas;

chimie quantique par F. E. Harris qui limite son travail aux développements théoriques (de la méthode de H.F., des effets de corrélation électronique, etc.) à l'exclusion de toute application;

théories des liquides pour la période 1969-1971, par J. A. Barker et D. Henderson, couvrant à la fois les études expérimentales des propriétés d'équilibre des liquides purs et simples et les études de modèles de structure, Monte-Carlo, etc.;

chimie de la lune, enfin, par J. S. Fruchter et J. R. Arnold qui rassemblent les connaissances acquises après la mission Apollo 16 (concernant la composition chimique des matériaux lunaires, et les propriétés géochimiques du satellite).

G. Mavel.

Progress in physical organic chemistry, Vol. 10, par A. Streitwieser, R. W. Taft, publié par John Wiley, Chichester, 1973; 506 p.; £ 14,25.

Le volume 10 de Progress in Physical Organic Chemistry comprend six articles :

1. *Traitement général des effets de substituants en série benzénique. Analyse statistique de l'équation à deux paramètres de substitution*, par S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee et R. W. Taft.
L'analyse statistique approfondie montre que les effets de substituant sur les vitesses de réaction, les équilibres et les déplacements en R.M.N. ne peuvent être exactement décrits par une équation à un ou même à deux paramètres de substituants (le paramètre d'effet inductif σ_I et le paramètre de délocalisation σ_R) avec des valeurs uniques pour ces paramètres. Quatre familles de paramètres σ_I et σ_R ont été successivement définies pour améliorer les corrélations. Les considérations structurales et statistiques justifient ces distinctions.

2. *Effets de substituants dans les systèmes non saturés non aromatiques*, par M. Charton.
Les relations linéaires d'énergie libre ont été d'une grande utilité dans l'étude quantitative des propriétés physiques et de la réactivité. Des travaux très nombreux et des revues critiques ont été faites dans la série benzénique. Quelques travaux existent en série saturée mais aucune revue n'existe pour les systèmes non saturés non aromatiques pour lesquels de nombreux travaux ont pourtant été faits. Une telle revue est le but du présent article.

Certaines propriétés physiques (moments dipolaires, potentiels d'ionisation, déplacements chimiques en R.M.N.) et les constantes de quelques vitesses de réaction peuvent être corrélées à la structure par des équations du type de celles de Hammett. Par exemple, J. E. Dubois et Collaborateurs ont montré l'existence de corrélations entre les vitesses absolues de bromations d'un grand nombre d'oléfines et les paramètres d'effet inductif σ^* et stérique E_s. Les très nombreuses familles contenant des carbones insaturés sont examinées de ce point de vue.

3. *Cations vinyle et allényle*, par P. Slang.
Les cations vinyles sont des ions carbonium dans lesquels le carbone déficient en électron appartient à l'insaturation. Alors que les ions carbonium sont connus depuis longtemps et ont fait l'objet de nombreux travaux et revues, les cations vinyles n'ont été soupçonnés que récemment comme intermédiaires de réaction. Ils peuvent se produire de trois façons : par addition électrophile sur des liaisons multiples, par participation de liaisons multiples à la solvolyse et par la coupure hétérolytique de liaisons de substrats vinyliques. L'Article développe ces différents points.

4. *Propriétés physiques et réactivité des radicaux*, par R. Zahradnik et P. Carsky.
Le rôle important des radicaux et des ions radicaux dans des domaines variés de la chimie (électrochimie, chimie des radiations, macromolécules, etc...), leur réactivité et leurs propriétés physiques remarquables et les problèmes spécifiques d'une approche par la chimie quantique font l'intérêt de la présente étude. On y trouve une revue des travaux théoriques de chimie quantique sur les radicaux.

5. *Recherches sur les sites actifs des enzymes engagés avec des substrats dont la conformation est restreinte*, par G. L. Kerryon et J. A. Fee.
La connaissance des sites actifs des enzymes est fondamentale pour comprendre le mécanisme de la catalyse. L'article résume les méthodes d'investigation des interactions enzyme-substrat et examine les cas des nucléosides, des nucléotides et des acides aminés dont la conformation est restreinte d'une manière connue.

6. *Les relations Enthalpie-Entropie*, par O. Exner.
Les relations entre les paramètres d'activation sont d'une

grande importance dans les travaux de Chimie structurale. Les nombreuses études faites depuis plus de cinquante ans ont donné lieu à des revues mais l'auteur insiste sur l'aspect statistique de la recherche de ces corrélations. Il discute longuement de la signification des variations d'enthalpie libre, d'enthalpie et d'entropie en Chimie Structurale.
Comme dans tous les ouvrages de cette collection les articles dus à des spécialistes de renommée internationale sont au plus haut niveau et ne s'adressent qu'à des Chimistes familiers des problèmes traités. Ils apportent à ceux-ci l'état actuel de la question.

M. Durand.

^{13}C-Kernresonanzspektroskopie (Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire du ^{13}C), par J. T. Clerc, E. Pretsch, S. Sternhell, publié par l'Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt, 1973; 143 p.; D.M. 38.

A côté des méthodes spectroscopiques classiques en chimie organique (spectrométrie de masse, I.R., U.V. et optique, résonance magnétique protonique), la résonance magnétique du carbone 13 est désormais devenue, grâce à la technique de la transformée de Fourier, une méthode de routine, qui offre au chimiste des moyens puissants pour élucider des structures organiques, examiner la pureté d'un produit ou étudier une réaction.
Ce livre s'adresse au chimiste organicien et se propose de l'initier à l'usage pratique de la R.M.N. du carbone 13, tout en évitant des applications trop spécialisées. La conception du livre est adaptée au sens concret du chimiste. Les phénomènes qui conduisent à l'obtention d'un spectre ^{13}C sont présentés avec clarté et simplicité.

Après une brève *introduction* (1), on trouve les chapitres suivants :
(2) *Théorie de la spectroscopie de la R.M.N. par impulsion,*
(3) *Mécanismes de relaxation,*
(4) *Déplacements chimiques et couplages spin-spin,*
(5) *Double résonance,*
(6) *Effets de solvants,*
(7) *Listes de données pour l'interprétation des spectres R.M.N.^{13}C,*
(8) *Instruments et techniques d'enregistrement.*

Les listes de données relatives aux déplacements chimiques, complétées par des règles d'additivité, se révèlent particulièrement utiles. Remarquons que, dans certains cas, nous aurions préféré une présentation graphique à une série de chiffres, par exemple dans le cas des dérivés halogénés du méthane $CH_{4-n}X_n$ (X = F, Cl, Br, I), où les influences des halogènes sont très différentes.

Avant d'étudier des ouvrages plus complets, le chimiste organicien lira utilement cet excellent petit volume. En quelques heures d'étude agréable, il acquerra l'essentiel sur la résonance du carbone 13. Il connaîtra les possibilités et les limites de la méthode et il saura poser son problème dans les meilleures conditions au spectroscopiste spécialisé.

Eberhard Bengsch.

Structure and bonding, Vol. 12, édité par Dunitz, publié par Springer-Verlag, 1973; 40 p.

Dans le douzième volume de cette série consacrée à l'approche théorique de différents problèmes de chimie, comme dans ceux qui l'ont précédé, les problèmes abordés le sont à un très haut niveau. Ainsi les articles s'adressent-ils d'abord aux spécialistes. L'enseignant qui rédige un cours, fut-ce pour un troisième cycle ou le chercheur qui désire s'informer sur une question qui ne lui est pas familière risquent fort d'être déçus. Par contre, les services que les articles, publiés après une sélection sévère, peuvent rendre, sont considérables dès lors qu'au niveau de sa propre activité de recherche on travaille sur les questions traitées. Dans ce volume, ces questions sont les suivantes :

La corrélation électronique, par P. V. Herigonte.
L'auteur pose de façon conceptionnellement très claire le problème de l'énergie de corrélation, différence entre l'énergie réelle d'un système et la plus basse énergie à laquelle peut conduire la méthode du champ autocohérent de Hartree-Fock. En relation avec les calculs d'analyse conformationnelle, un essai de réponse est apporté à la question de l'invariance relative de l'énergie de corrélation pour certains changements de géométrie et de structure.

Effet du champ de ligands dans les composés du cuivre (II), par D. W. Smith.
Une très complète étude de l'interprétation des spectres *d-d* dans les composés de Cu(11) est proposée. Après un examen détaillé des données expérimentales, les différents modèles théoriques sont décrits. Une importance particulière est attachée au modèle du recouvrement angulaire dont l'auteur s'est fait un spécialiste. Précisons pour situer l'originalité de l'auteur que son audience scientifique provient et de l'intérêt de ses propres travaux et de ce qu'il fut le premier à publier dans Theoretica Chimica Acta un article en... latin.

Approche phénoménologique des interactions solvant-cation, par U. Mayer et V. Gutman.

Sels acides des acides carboxyliques, cristaux avec de très courtes liaisons hydrogène, par J. C. Speakman.
Après avoir étudié les différentes structures moléculaires rencontrées avec les acides carboxyliques, l'auteur discute les résultats en s'attachant au problème des distances et angles de liaisons O...H...O rencontrés dans ces composés et cherche à partir de ces données à approfondir la théorie de la liaison hydrogène.

Les deux derniers chapitres *Symboles* 3 1 *et coefficients de couplage pour les groupes ponctuels* et *Ensembles tensoriels réels, application à la théorie du champ de ligands,* écrits par S. E. Harnung et C. E. Schäffer, plus que les précédents encore, s'adressent uniquement aux spécialistes de la théorie du champ de ligands rompus au formalisme tensoriel qui a été développé en relation avec la théorie de la symétrie. Ce travail doit être considéré comme un prolongement des études de Racah, Judd et surtout Griffith. A propos de ces deux articles, nous voudrions noter qu'à la base de ce formalisme tensoriel dont les applications dans l'étude des composés des métaux de transition sont si nombreuses se trouve le théorème de Vigner-Eckart qui est mal connu même par de nombreux chimistes familiers avec la théorie de la symétrie.

O. Kahn.

Organic reaction mechanisms 1972, par B. Capon et C. W. Rees, publié par John Wiley et Sons, Chichester, 1973; 677 p.; £ 16,75.

Le tome 8 (1972) de cette revue annuelle sur les mécanismes réactionnels en chimie organique couvre la

littérature parue entre décembre 1971 et novembre 1972. Environ 5 000 articles ont été examinés par différents auteurs. Ce livre comporte les 14 chapitres suivants : ions carbonium; substitution nucléophile aliphatique; carbanions et substitution électrophile aliphatique; réactions d'élimination; réactions d'addition; substitution nucléophile aromatique; substitution électrophile aromatique; réarrangements moléculaires; réactions radicalaires; carbènes et nitrènes; réactions des aldéhydes et des cétones et leurs dérivés; réactions des acides et leurs dérivés; photochimie; oxydation et réduction.
Les index des auteurs et des sujets se trouvent à la fin de l'ouvrage. Les résultats sont exposés d'une façon claire et concise. Cette mise au point des travaux récents est extrêmement utile pour les chercheurs.
S. Boileau.

Advances in polymer science, Vol. 11 : Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung, par H. J. Canton, G. Dall'Asta, J. D. Ferry, H. Fujita, W. Kern, G. Natta, S. Okamura, C. G. Overberger, W. Prins, G. V. Schulz, W. P. Slichter, A. J. Staverman, J. K. Stille et H. A. Stuart, publié par Springer Verlag, Berlin, 1973; 204 p.; D.M. 88.

Cet ouvrage est le 11e volume de la série, créée en 1958, qui a acquis une très grande notoriété en raison de sa qualité et de son actualité. Au sommaire de ce volume, on trouve 3 articles magistraux :

Piézoélectricité et propriétés connexes des films de polymères, par R. Hayakawa et Y. Wada (55 p., 95 réf.). Peu d'ouvrages existent quant à la piézoélectricité des matériaux macromoléculaires. L'article d'Hayakawa et de Wada vient combler cette lacune; les auteurs font une excellente synthèse des travaux les plus dispersés, présentant la théorie fondamentale et les discussions d'une façon très claire et classant les polymères en 3 catégories.

Polymérisation stéréospécifique d'aldéhydes et d'époxydes, par H. Tani (54 p.; 98 réf.).
Contrairement au cas précédent, la polymérisation stéréospécifique d'aldéhydes et d'époxydes a fait jusqu'à présent l'objet de plusieurs livres et articles généraux. En effet, la polymérisation stéréospécifique a été et reste toujours un des domaines de l'actualité depuis sa découverte en 1955. Et ceci est d'autant plus vrai pour les époxydes que le problème est lié aux polymérisations stéréosélective et stéréoélective de ces composés et des épisulfures, domaine d'intérêt qui devrait faire à lui seul l'objet d'un article séparé.
Dans ces conditions, l'auteur a choisi de discuter des mécanismes de polymérisation sur la base des connaissances acquises par ses propres recherches, ce qui fait de cet article un complément heureux à un aperçu général de ce problème. D'un très haut niveau scientifique, l'article s'adresse aux spécialistes de la polymérisation par ouverture des cycles.

Valeurs moyennes de la masse moléculaire et autres propriétés, par H. G. Elias, R. Bareiss et J. G. Watterson (94 p., 245 réf.).
Ce troisième article, écrit en allemand, a un caractère tout à fait différent des deux autres : c'est un article encyclopédique, s'adressant au grand public du monde macromoléculaire et présentant les différentes notions de la masse moléculaire. Par la nature du sujet traité, ainsi que par l'importance de la bibliographie, cet article doit avoir une large audience aussi bien auprès des enseignants que des chercheurs.
H. Sekiguchi.

Polymerization of heterocyclics, édité sous la direction de MM. Otto Vogl et Junji Furukawa, publié par Marcel Dekker, Inc., New York, 1973; 219 p.; $ 19,50.

Ce livre rassemble les conférences générales présentées au XXIIIe Congrès de l'I.U.P.A.C., Section macromoléculaire, à Boston, États-Unis, le 29 juillet 1971; il reprend les textes du Journal of Macromolecular Science (Chemistry), volume A 6, numéro 6, 1972, qui les a publiées le premier.
L'étude de la polymérisation des composés hétérocycliques a connu un développement remarquable pendant la dernière décennie; de nombreux nouveaux polymères ont été créés par cette voie au laboratoire et quelques nouveaux produits industriels issus de ces recherches sont sortis de l'usine. Certains ont rapporté la synthèse de nouveaux monomères; d'autres ont développé les nouvelles techniques de polymérisation des monomères déjà connus.

Ce livre aborde 7 sujets, chacun étant traité par un éminent spécialiste du domaine :

Polymérisation d'éthers cycliques, par T. Saegusa.
L'auteur expose sa méthode de dosage des ions oxonium dans la polymérisation du tétrahydrofuranne, et son application à la détermination des constantes de vitesse absolues et de la relation entre la réactivité et la structure des monomères.

Polymérisation de perfluorépoxydes, par H. S. Eleuterio.
On y décrit la préparation et la polymérisation anionique de ces nouveaux types d'époxydes et les propriétés des polymères obtenus.

Aspects spécifiques de la polymérisation des composés hétérocycliques, par N. S. Enikolopyan.
Ce savant soviétique signale différents problèmes concernant les mécanismes de polymérisation de divers monomères hétérocycliques, notamment les époxydes et le trioxanne.

Nouveaux copolymères du trioxanne, par H. Cherdron.
Il examine les réactions de copolymérisation du trioxanne d'une part avec le dioxolanne et d'autre part avec des monomères polaires.

Polymérisations de sulfures d'alcènes, par F. Lautenschlaeger.
On présente des discussions sur divers types de polymérisation des sulfures d'alcènes, notamment les différents mécanismes d'amorçage.

Polymérisation de lactones et propriétés des polymères, par G. L. Brode et J. V. Koleske.
Ils discutent des problèmes de la polymérisation des lactones, en particulier de l'ε-caprolactone, et des propriétés des polymères obtenus, surtout du point de vue des applications industrielles.

Polymérisation de lactames, par J. Šebenda.
L'auteur présente des discussions sur les mécanismes des polymérisations anionique, cationique et hydrolytique, en mettant en relief les réactions secondaires.

Ce livre s'adresse évidemment aux spécialistes de la polymérisation par ouverture des cycles, mais il est également recommandé aux chercheurs et ingénieurs s'intéressant à la chimie macromoléculaire.
H. Sekiguchi.

Conférences du groupe des Laboratoires de Thiais

Ces conférences auront lieu, à 10 heures, dans l'Auditorium, 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais.

Lundi 13 mai, Mme Combrisson : *R.M.N. du ^{13}C et applications à la chimie organique.*

Lundi 20 mai, M. J. P. Fleury : *Dérivés isonitrosés sulfonylés et acylés : un nouveau type de réactif électrophile et son utilisation dans la synthèse d'hétérocycles azotés.*

Conférences

Le Professeur Joseph Klein de l'Université Hébraïque de Jérusalem (Professeur d'Échange à l'Université Paris VI en 1974) fera une série de conférences du 14 mai 1974 au 6 juin 1974, les mardis de 17 à 18 h 30 à l'E.N.S. (Laboratoire de chimie, salle de conférences), 24, rue Lhomond, Paris (5e) et les jeudis de 17 h 15 à 18 h 45 à l'Université Paris VI, amphithéâtre A_1, 7, quai Saint-Bernard, Paris (5e).
Les sujets traités sont les suivants :
Les carbanions : préparation, stabilité, réactivité.
La stéréochimie des réactions des cyclohexanones et composés cycliques non saturés.
Quelques réactions des composés organiques de cuivre.
Le premier cours aura lieu le mardi 14 mai à 17 h à l'E.N.S.

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 (5e).

Mardi 11 juin 1974, à 17 heures, M. Prof. Shelton Bank (State University of New York) : *Some Aspects of Electron-Transfer and Nucleophilic Reactions.*

Mardi 18 juin 1974, à 17 heures, Mlle S. Boileau : *Propriétés physico-chimiques des dérivés organo-métalliques complexés par les macro-hétéro-bicycles.*

Cours de chromatographie

Le Laboratoire de chimie analytique-physique de l'École Polytechnique organise un cours pratique de chromatographie en phase liquide sur colonne durant la semaine du 27 au 31 mai 1974.
Ce cours placé sous l'égide de la Section de chromatographie en phase liquide du G.A.M.S. s'adresse à des ingénieurs ou éventuellement techniciens supérieurs, non spécialisés mais déjà familiarisés avec la chromatographie en phase gazeuse. Les personnes intéressées sont priées de contacter M. Eon à 326.61.09.

Spectrométrie neutronique (RCP n° 306)

Une réunion d'information sur les applications de la diffusion des neutrons aux problèmes physico-chimiques se tiendra à Grenoble les 27 et 28 juin 1974 dans l'amphithéâtre de l'Institut des Sciences Nucléaires (Avenue des Martyrs, Grenoble).
Le programme de ces journées qui seront présidées par M. Cantacuzène est le suivant :

Jeudi 27 juin

9 heures, D. Cribier (C.E.N. Saclay) : *Généralités sur le rayonnement et la technique neutroniques.*
10 heures, G. Stirling (Rutherford Laboratory et I.L.L.) : *Dynamics of molecules at surfaces and related phenomena.*

11 heures, Pause.
11 h 30, B. Rees (C.N.R.S. Strasbourg) :
Détermination des densités électroniques de la liaison chimique par diffraction des rayons X et des neutrons.
14 h 30, A. Guinier (Faculté des Sciences d'Orsay) :
Étude par diffusion des neutrons aux petits angles des structures de la matière condensée.
15 h 30, P. Haas (I.L.L.) :
Étude de l'échange hydrogène-deutérium sur des macromolécules en solution par diffusion des neutrons aux petits angles.
16 h 30, J. Rossat-Mignod (C.E.N. Grenoble) :
Spectroscopie neutronique appliquée à la détermination du champ cristallin.

Vendredi 28 juin
9 heures, T. C. Waddington (University of Durham, England) :
Molecular spectroscopy with neutrons.
10 heures, A. Novak (C.N.R.S., Thiais) :
La liaison hydrogène.
10 h 30, Pause.
11 heures, P. Chieux (I.L.L.) :
Liquides moléculaires et solutions ioniques ; étude par diffraction des neutrons.
L'après-midi pourra être consacré à une visite des installations de l'Institut Laue-Langevin ainsi qu'à des contacts personnels avec les différents chercheurs utilisant déjà la spectrométrie neutronique.
Renseignements et inscription :
P. Combelas et A. J. Dianoux, Institut Laue-Langevin, B.P. 156, 38042 Grenoble Cedex.

Conférence internationale sur l'analyse thermique

Cette conférence internationale aura lieu du 9 au 13 septembre 1974, à l'Université de Manchester. Les thèmes suivants seront abordés : appareillage, méthodes thermiques, applications organiques et minérales, applications physiques.
Pour tous renseignements :
U.M.I.S.T., P.O. Box 88, Sackvill Street, Manchester, M.60 10 D.

Symposium sur les composés hétérocycliques

Le Service de chimie organique de l'Université de l'État à Mons organise avec le concours de la Société Chimique de Belgique, les 26 et 27 septembre 1974 un symposium consacré aux composés hétérocycliques.
Ce symposium aura lieu à la Faculté des Sciences de l'Université de Mons, 7000 Mons, Belgique.
Le programme comporte exclusivement des conférences présentées par MM. (liste provisoire) R. G. Cooks (Lafayette, U.S.A.), J. Elguero (Montpellier, France), L. Ghosez (U.C.L.), R. Huisgen (Munich, Allemagne), A. R. Katritzky (Norwich, Angleterre), G. Leroy (U.C.L.), A. Lattes (Toulouse, France), R. Mondelli (Milan, Italie), J. Reisse et R. Ottinger (U.C.L.), J. Streith (Mulhouse, France), H. G. Viehe (U.C.L.).
Inscription : 1 000 F.B.
Pour tous renseignements s'adresser au secrétariat, Dr. Robert Flammeng, Faculté des Sciences, Laboratoire de chimie organique, 19, avenue Maistriau, 7000 Mons, Belgique.

2e Salon international des industries de la parfumerie des cosmétiques et des savons

Cette manifestation internationale se tiendra à Paris (parc des expositions de la Porte de Versailles) du 26 au 31 mai 1975, sous le patronage du Syndicat National de la Parfumerie Française, de la Société Française de Cosmétologie, de la Société Technique des Parfumeurs de France, de l'Académie d'Osmologie et de Dermologie, du Comité Français des Aérosols et des organisations professionnelles représentant les Corps Gras, les Savons et Détergents, l'Industrie Pharmaceutique, l'Emballage et le Conditionnement.
Renseignements et conditions de participation : I.D.E.X.P.O., 116, avenue Aristide-Briand, 92220 Bagneux. Tél. 657.13.13 poste 2226.

Communiqué de l'A.F.D.A.C.

L'Association Française de Documentation Automatique en Chimie publie le communiqué suivant concernant « La recherche rétrospective sur Chemical Abstracts en conversationnel » :
La recherche documentaire automatisée sur le fonds Chemical Abstracts a commencé il y a plusieurs années avec le système des profils de diffusion sélective (D.S.I.) qui permettent à un demandeur de recevoir bimensuellement les références bibliographiques relevant de son domaine d'intérêt. 525 profils tournent à ce jour à l'A.F.D.A.C. Ce même système séquentiel appliqué à la recherche rétrospective n'a connu, malgré les besoins affirmés en la matière, que des résultats mitigés, tant à cause des délais que des prix.
Les progrès en matière d'informatique et de télétraitement permettent maintenant d'interroger en conversationnel à des conditions économiquement très attractives des fichiers inversés aussi importants que Chemical Abstracts (plus de 400 000 articles analysés en 1974). C'est ainsi que l'organisme américain S.D.C. assure l'accès au fichier C.A.C. « on-line » sur quatre années de C.A. (système C.H.E.M.C.O.N.). Un organisme industriel hollandais travaille également sur ce sujet en liaison avec l'E.S.R.O.
L'A.F.D.A.C., créée par les principales industries chimiques et chargée officiellement dans le cadre du C.N.I.C. de l'exploitation à l'échelle nationale des Chemical Abstracts, a acquis depuis quatre ans une connaissance très approfondie de ce fonds.
En s'équipant récemment d'une console C.H.E.M.C.O.N., l'A.F.D.A.C. assure maintenant aux chercheurs et documentalistes un accès à la recherche rétrospective dans les meilleures conditions.
Le personnel de l'A.F.D.A.C. est à la disposition des utilisateurs pour assurer avec eux le dialogue avec la machine.
Deux tarifs sont possibles :
à la question 400 F/question,
à l'heure 700 F/heure.
Des démonstrations collectives gratuites sont prévues les mardi après-midi à l'A.F.D.A.C., 88, avenue Kléber, 75116 Paris.
D'autres fonds documentaires sont également accessibles depuis la console (Éducation, Agriculture, Engineering, Géologie).
Pour tous renseignements complémentaires sur demande :
A.F.D.A.C. Tél. : 553.65.19.

Appel d'offres pour l'action complémentaire coordonnée « Chimie analytique » 1974

Dans de nombreux secteurs de l'activité scientifique ou technique, la solution des difficultés rencontrées passe par la résolution de problèmes analytiques. Le rôle du Comité « Chimie analytique » consiste à entreprendre toute action à caractère incitatif propre à favoriser la solution de ces problèmes. Pour ce faire, deux cas peuvent être envisagés :
a. le demandeur, outre la définition de son problème, propose un projet d'étude et une équipe ou une association. Le Comité examine alors la demande de subvention au vu des critères définis ci-dessous ;
b. le demandeur définit seulement le problème à résoudre. Dans ce cas, le Comité s'efforce de trouver des équipes, interdisciplinaires ou non, susceptibles de présenter un projet, en association éventuelle avec le demandeur.
D'autre part, l'orientation prise par le Comité fait qu'il souhaite connaître

les problèmes ou recevoir des projets émanant du domaine traditionnel de la chimie ainsi que des industries agricoles et alimentaires, de la métallurgie, des travaux publics, des industries de transformation, du secteur biomédical, etc...

Ces objectifs amènent à définir les critères de sélection suivants :
Caractère concret des problèmes posés au niveau de l'exploitation ou de la mise au point de procédés industriels, ou du contrôle des matières premières et des produits finis;
Innovation sur le plan des techniques d'analyse et d'appareillages;
Possibilité d'automatisation;
Augmentation des connaissances avec pour objectif le développement ultérieur de méthodes d'analyse;
Concertation : le Comité souhaite associer les demandeurs à des laboratoires de chimie analytique dont l'activité serait complémentaire.

D'un point de vue pratique, les points suivants doivent être soulignés :
En cas de concertation, les regroupements de plusieurs équipes doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires, notamment sur les questions de propriété industrielle;
La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique insiste sur les difficultés de reclassement des chercheurs sous contrat à l'échéance de celui-ci et sur le fait qu'elle n'a pas pour mission de permettre le financement d'équipements lourds.

Tous les projets devront être adressés en 30 exemplaires, sans couverture cartonnée ou plastique afin de faciliter les manipulations, avant le 10 septembre 1974 à : Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75007 Paris, en portant explicitement mention du destinataire :
Comité « Chimie analytique ».
Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à :
M. Lhomme, Conseiller Scientifique et Technique, D.G.R.S.T. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78 (poste 307) et M. Fleury.
Mme Kovacs, Assistante D.G.R.S.T. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78 (poste 384).

Appel d'offres du Comité de l'action concertée « Activation sélective en chimie organique »

I. Objectifs du Comité

L'Action concertée « Activation sélective en chimie organique » a pour objet, depuis sa création, de rendre plus efficaces, et de ce fait plus économiques, tous les processus de transformation de la matière organique. Ce problème prend, dans la conjoncture actuelle, une acuité toute particulière.
Cette Action concertée attribuera des moyens aux équipes qui présenteront des projets jugés intéressants par leur originalité, leur qualité scientifique et ayant si possible un impact industriel.
L'Action concertée ne doit pas devenir une source de financement automatique pour les laboratoires et la concertation déjà pratiquée entre laboratoires doit être renforcée et conduire à la présentation d'un projet unique où le rôle de chaque partenaire devra être défini avec précision (désignation d'un maître d'œuvre et répartition du programme de recherche). Il est important de rappeler que ces groupements doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires, y compris sur les questions de propriété industrielle. Le Comité se limite en la matière à suggérer les rapprochements souhaitables.

II. Thèmes de recherches

A. Catalyse

A.1. Les projets présentant des aspects nouveaux dans le domaine de la *catalyse par coordination* retiendront particulièrement l'intérêt du Comité.
De nombreuses applications en chimie organique devraient être développées, en particulier dans les domaines suivants :
hydrocarbures et produits chimiques qui en relèvent,
synthèse de produits polyfonctionnels,
synthèse induite asymétriquement.
La préférence sera accordée à :
l'étude de réactions nouvelles (susceptibles de changer notablement les voies de productions actuelles ou de permettre l'obtention de nouveaux produits),
l'étude des mécanismes d'action des catalyseurs,
la synthèse de nouveaux catalyseurs et précurseurs.
Les études structurales de composés, les études thermodynamiques de stabilité et d'équilibre des dérivés des métaux ne seront encouragées que si elles sont concertées avec des travaux de catalyse.
Ces composés peuvent être utilisés en solution ou fixés sur des supports.

A.2. Le développement des recherches sur la catalyse *hétérogène* des réactions organiques sera surtout envisagé sous l'aspect de la *sélectivité* et dans des réactions ayant un intérêt industriel actuel ou potentiel, notamment dans les domaines suivants :
oxydation sélective,
déshydrogénation,
hydrogénation,
et réactions apparentées.
Il peut s'agir de catalyseurs nouveaux et sélectifs pour une réaction déterminée ou de réactions nouvelles au moyen de catalyseurs connus;
l'étude physico-chimique des solides catalytiques, indépendante de toute application, ne pourra être retenue dans le cadre de cette opération.

B. Catalyse enzymatique

Le thème catalyse enzymatique mérite une place particulière, même si certains de ses aspects relèvent parfois de la catalyse hétérogène et/ou de la catalyse par complexe de coordination.
Le développement de la catalyse enzymatique devrait conduire à la synthèse de catalyseurs organiques non protéiques. Certes, il s'agit là d'un objectif à long terme. Mais dès maintenant, le Comité a retenu cet axe, ainsi que la catalyse multifonctionnelle qui en est un préalable.
L'étude des réactions enzymatiques devra encore être développée sous les aspects suivants :
cinétique,
variations de structure : enzyme, coenzyme, substrat (agents alkylants),
étude stéréochimique.
L'emploi des enzymes à l'échelle industrielle est une préoccupation du Comité. Peuvent être groupés sous ce thème : la préparation industrielle de produits par catalyse enzymatique, la préparation, l'emploi et l'étude d'enzymes fixés à des supports.
La régulation de l'activité et de la biosynthèse des enzymes ne rentre pas directement dans le cadre de l'activité de l'action concertée.

C. Photochimie organique

La rapide extension des recherches fondamentales dans le domaine de la photochimie organique a montré que cette méthode se prête à la préparation de composés à structure peu commune, et à la mise au point de voies originales de synthèse fondées sur des réactions nouvelles.
Le Comité a retenu entre autres les axes suivants :
réactivité chimique des états photoexcités,
photoréactions sur les hydrocarbures,
oxydations et oxygénations photochimiques,
photochimie des complexes,
problèmes posés par la photodégradation des composés organiques.

D. Nouvelles réactions spécifiques

Le Comité se propose d'encourager des projets portant sur la recherche de nouvelles réactions faisant appel à un mécanisme d'activation spécifique, qui ne sont pas des réactions catalytiques ou photochimiques et qui sont susceptibles d'applications intéressantes en synthèse organique. Il peut s'agir, par exemple, des chapitres suivants :
réductions et oxydations spécifiques (électrochimiques par exemple),
nouveaux agents et méthodes spécifiques de condensation carbone-carbone, d'halogénation, d'hydroxylation, d'amination, de nitration, de carbonatation, etc...,
nouveaux agents sélectifs de blocage ou d'activation des fonctions,
recherche de nouvelles bases fortes, de nouveaux acides,
effets de solvants,
induction asymétrique.

III. Observations importantes

Le Comité entend rappeler aux éventuels demandeurs et plus particulièrement aux universitaires, qu'il se pose souvent à l'heure actuelle des problèmes de reclassement pour les chercheurs sous contrat à l'échéance de celui-ci.
Un délai de cinq mois est nécessaire, à compter de la décision du Comité pour que les contractants puissent disposer des fonds qui leur sont attribués. Tout retard apporté dans les réponses aux questions posées par l'administration pour la rédaction définitive du contrat prolongera ce délai.

Date limite d'envoi des dossiers : 6 septembre 1974.
Tous les projets devront être adressés en 30 *exemplaires* à : Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75007 Paris, en portant explicitement la mention du destinataire : Comité « Activation Sélective en Chimie Organique ».

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) ;
Mme Kovacs, Assistante, D.G.R.S.T. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78 (poste 383).

Remarque. Les demandes de renouvellement des contrats venant à expiration avant le 28 février 1975, devront également parvenir le 6.9.1974. Il est rappelé que les résultats acquis au cours du contrat à renouveler doivent être décrits très clairement.

La vie universitaire

Nominations

Par décret, en date du 8 avril 1974, les professeurs sans chaire et les maîtres de conférences des universités, 10e groupe, du comité consultatif des universités (disciplines scientifiques) ci-dessous désignés sont nommés professeurs titulaires à titre personnel à compter du 1er octobre 1973 :
M. Gilbert Monnier (I.N.S.A. de Lyon) ;
M. Jacques Oudar (Paris VI).

Par décret, en date du 8 avril 1974, le titre de professeur sans chaire est conféré, à compter du 1er janvier 1974, aux maîtres de conférences dont les noms suivent (disciplines pharmaceutiques) :
MM. Alain Lemonnier et Michel Hamon (Paris XI).

Par décret, en date du 8 avril 1974, le titre de professeur sans chaire est conféré, à compter du 1er janvier 1974, aux maîtres de conférences des universités dont les noms suivent (disciplines pharmaceutiques) :
MM. Jean-Claude Soyfer et Fernand Gouezo (Aix, Marseille II) ;
Mme Jacqueline Petit (Clermont-Ferrand) ;
M. Paul-Louis Compagnon (Dijon) ;
Mlle Geneviève Hamelle et M. Jean-Pierre Chapat (Montpellier I) ;
M. Gérard Siest (Nancy I).

Par décret, en date du 11 avril 1974, les professeurs sans chaire dont les noms suivent sont nommés en qualité de professeur titulaire à titre personnel des universités à compter du 1er octobre 1973 (disciplines pharmaceutiques) :
M. André Cave (Paris XI) ;
M. Roger Lacroix, en service détaché.

Avis de vacance d'emplois de professeur

Un arrêté en date du 9 avril 1974 a déclaré vacants les emplois de professeur titulaire des universités ci-dessous désignés appartenant aux disciplines scientifiques suivantes à compter du 1er octobre 1974 :
Chimie organique
Paris XI (dernier titulaire : M. Freon, admis à la retraite).
Chimie organique et structurale
Paris VI (dernier titulaire : M. Wiemann, admis à la retraite).

45 **Assemblée générale annuelle**

45 Renseignements divers
45 Programme général
46 Plan de la région de Nancy et du campus de Vandœuvre
47 Tableau synoptique des conférences et communications
48 Liste des conférences et des communications classées par Division
Résumés des conférences et communications :
51 de la Division de chimie analytique
55 de la Division de chimie organique
60 de la Division de chimie physique et minérale

68 **Réunions**

Division de chimie analytique : séance du lundi 17 juin 1974, à Paris

68 **Communiqués**

Importante décision du Conseil de la S.C.F.
Lauréats de la S.C.F. en 1974
Division de chimie analytique
Division de chimie organique
Division de chimie physique et minérale

69 **Nouveaux Membres**

70 **Compte rendu des séances des Sections régionales**

74 **Demandes et offres diverses**

75 **Sommaires des fascicules de Mars-Avril 1974 du B.S.C.F.**

Informations S.C.F.

Assemblée générale annuelle

Nancy, 29, 30, 31 mai 1974

Renseignements divers

L'Assemblée annuelle 1974 se tiendra dans les locaux de l'Université de Nancy I, Campus de Vandœuvre, boulevard des Aiguillettes.

Accueil

Le Secrétariat de l'Assemblée fonctionnera à partir du mercredi 29 mai, à 8 h 30, dans le Hall du Bâtiment du 1er cycle du Campus de Vandœuvre (tél. 53-15-73). Pour les moyens d'accès à l'arrivée, consulter les plans page 46.

Transports journaliers

Des cars assureront le transport des congressistes depuis le centre-ville vers le Campus de Vandœuvre. Ils partiront de la place Stanislas (départ 8 h 45 le 29, 8 h 15 les 30 et 31), feront un arrêt place Thiers devant la gare. Des cars seront mis à la disposition des participants tous les soirs après les réunions.
Le Campus de Vandœuvre est en outre desservi par les lignes d'autobus n° 7 et 37 (descendre au « Carrefour du Vélodrome ») ; départ de Nancy place du Marché.

Repas au restaurant universitaire

Le restaurant accueillera les congressistes sous réserve d'inscription préalable au Secrétariat de l'Assemblée. Les portes du restaurant ferment à 13 h 15.

Courrier et téléphone

Les participants peuvent se faire adresser leur courrier à : Université de Nancy I, Assemblée annuelle S.C.F., Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex.
Tél. 53-15-73.

Recommandations aux auteurs de communications

Les diapositives projetées devront correspondre au format 5 × 5 et être numérotées. Pour éviter tout retour en arrière il est recommandé de reproduire en double exemplaire les diapositives identiques qui doivent être projetées en deux instants de la communication.
Le temps prévu pour chaque communication ne peut en aucun cas dépasser 15 minutes.

Programme des Membres associés

Mercredi 29 mai, après midi : visite commentée du Musée de l'École de Nancy.
Jeudi 30 mai : excursion de la journée : Gérardmer (galerie Anne de Solène). Déjeuner au Lycée Climatique. Épinal (Musée de l'Imagerie).
Vendredi 31 mai, matin : visite commentée du Musée Lorrain et de la Vieille Ville.

Programme général

Mercredi 29 mai

9 h 30, Assemblée Générale (Amphithéâtre A. 8).
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 plénière de M. Pierre Seguela (Directeur Général Technique Adjoint de la Société Solvay) dans l'amphithéâtre A 8 :
Le sel : matière première fondamentale de l'industrie du chlore et des alcalis sodiques.

14 h 15, Séances de communications.
16 h 30, Conférence de la Division de chimie analytique par M. Paul Chovin (Directeur du Laboratoire central de la Préfecture de Police) dans l'amphithéâtre A 3 :
Les méthodes modernes de dosage des polluants atmosphériques.
17 h 30, Conférence de la Division de l'enseignement de la chimie par M. M. Fayard (Université de Paris) dans l'amphithéâtre A 8 :
Réforme de l'enseignement des sciences physiques dans le second degré.

Jeudi 30 mai

9 heures, Séances de communications.

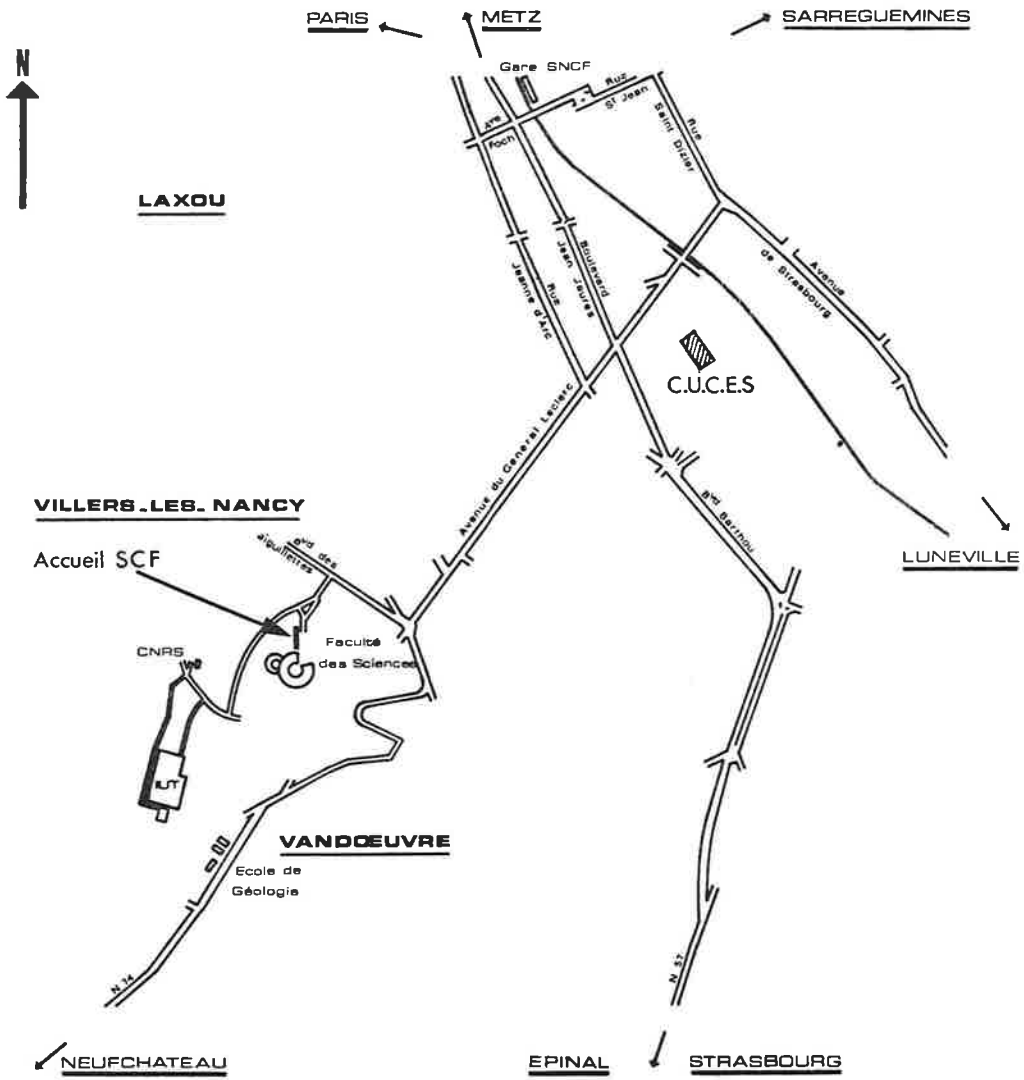
11 heures, Conférence plénière de M. le Professeur E. O. Fischer, Prix Nobel (Université de Munich) dans l'amphithéâtre A 8 :
On the way to Carbene- and Carbyne-Complexes.

14 heures, Séances de communications.
16 h 45, Conférence de la Division de chimie physique et de chimie minérale par M. N. Bartlett (Université de Berkeley) dans l'amphithéâtre A 8 :
A chemistry of high oxidation states ; salts of rare gas cations, O_2^+ *et* $C_6F_6^+$.

20 h 15, Banquet à l'hôtel de Ville de Nancy, place Stanislas.

Vendredi 31 mai

9 heures, Séances de communications.
11 heures, Conférence de la Division de chimie organique par M. J.-P. Collmann (Université de Stanford, Californie) dans l'amphithéâtre A 8 :
Fully characterized synthetic analogs for the oxygen binding heme protein.


N
PARIS
METZ
SARREGUEMINES
Gare SNCF
Rue St Jean
Rue Saint Dizier
Avenue Foch
Boulevard Jean Jaurès
Rue Jeanne d'Arc
Avenue de Strasbourg
C.U.C.E.S
LAXOU
VILLERS-LES-NANCY
Accueil SCF
Bvd des Aiguillettes
Avenue du Général Leclerc
Bvd Barrois
LUNEVILLE
CNRS
Faculté des Sciences
VANDOEUVRE
Ecole de Géologie
N 74
N 57
NEUFCHATEAU
EPINAL
STRASBOURG

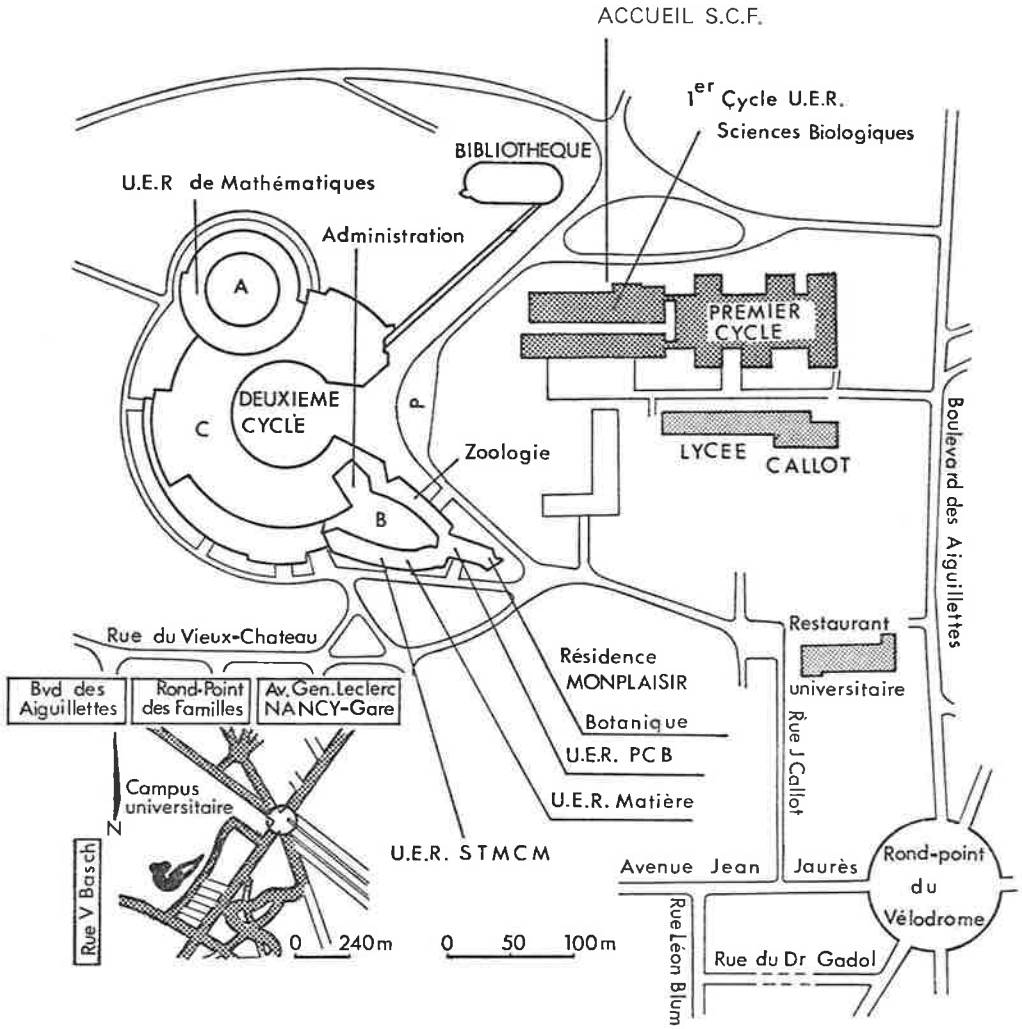

ACCUEIL S.C.F.
1er Cycle U.E.R. Sciences Biologiques
BIBLIOTHEQUE
U.E.R de Mathématiques
Administration
A
PREMIER CYCLE
DEUXIEME CYCLE
C
P
Zoologie
LYCEE CALLOT
B
Boulevard des Aiguillettes
Restaurant universitaire
Rue du Vieux-Chateau
Résidence MONPLAISIR
Bvd des Aiguillettes
Rond-Point des Familles
Av. Gen. Leclerc NANCY-Gare
Botanique
U.E.R. PCB
U.E.R. Matière
Rue J Callot
Campus universitaire
N
Rue V Basch
U.E.R. STMCM
Avenue Jean Jaurès
Rond-point du Vélodrome
0 240m
0 50 100m
Rue Léon Blum
Rue du Dr Gadol

Tableau synoptique des conférences et communications

	Amphithéâtres	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 8
Mercredi 29 mai	9 h 30						Assemblée générale
	11 heures						Conférence plénière de M. P. Seguela
	14 h 15	Chimie organique Comm. : 1 à 5	Chimie organique Comm. : 6 à 10	Chimie analytique Comm. : 1 à 4	Chimie minérale Comm. : 1 à 5*bis*	Chimie minérale Comm. : 6 à 11*bis*	
	16 h 30			Conférence de la Division de chimie analytique de M. P. Chovin			
	17 h 30			Chimie analytique Comm. : 5 et 6			Conférence de la Division de l'enseignement de M. M. Fayard
Jeudi 30 mai	9 heures	Chimie organique Comm. : 11 à 15	Chimie organique Comm. : 16 à 19	Chimie analytique Comm. : 7 à 9	Chimie minérale Comm. : 12 à 16	Chimie minérale Comm. : 17 à 20	
	11 heures						Conférence plénière de M. E. O. Fischer Prix Nobel
	14 heures			Chimie analytique Comm. : 10 à 17		Table ronde sur l'enseignement de la chimie	
	14 h 30				Chimie minérale Comm. : 20*bis* à 23		
	16 h 45						Conférence de la Division de chimie minérale de M. N. Bartlett
Vendredi 31 mai	9 heures	Chimie organique Comm. : 20 à 24	Chimie organique Comm. : 25 à 29		Chimie minérale Comm. : 24 à 28		
	11 heures						Conférence de la Division de chimie organique de M. J. P. Collmann

Conférences et communications présentées à l'Assemblée annuelle

Précédées d'un tableau synoptique (page 47) les conférences et communications sont présentées dans l'ordre suivant :

Division de chimie analytique, page 48.
Division de chimie organique, page 48.
Division de chimie physique et minérale, page 49.
Division de l'enseignement de la chimie, page 51.

Division de chimie analytique

(Résumés des communications page 51)

Mercredi 29 mai (après-midi)

Amphithéâtre A3

Pollution atmosphérique.

A partir de 14 h 15,
(1) MM. J. C. Cornut, J. Lascombe, C. Lucat et P. Pineau :
Mise au point d'une méthode d'analyse des polluants atmosphériques, à l'état de traces, par spectrométrie infrarouge.

(2) M. J. P. Contour :
Analyse des particules atmosphériques par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.

(3) MM. G. Maffiolo et J. Dubois :
Étude, au laboratoire, des caractéristiques de quelques analyseurs de dioxyde de soufre ou d'indices de pollution acide gazeuse dans l'air ambiant.

(4) M. F. Klein :
Etalonnage statique et dynamique des méthodes de dosage des polluants atmosphériques.

16 h 30, Conférence de la Division de chimie analytique par M. P. Chovin :
Méthodes modernes de dosage des principaux polluants atmosphériques.

A partir de 17 h 30,
(5) M. J. M. Lecuire :
Analyse par électrochimie de faibles quantités d'oxyde de fer.

(6) M. R. Petit :
Mesure et contrôle des principaux polluants de l'air par les techniques de photométrie de flamme et de chimiluminescence.

Jeudi 30 mai (matin)

Amphithéâtre A3

Pollution des eaux.

A partir de 9 heures,
(7) MM. P. Garbay et M. Astruc :
Détermination du contenu en métaux lourds d'eaux de rejet industrielles.

(8) MM. Y. Audouard, A. Suzanne, O. Vittori et M. Porthault :
Détection par polarographie de traces de phénols dans les eaux usées.

(9) MM. X. Herbeuval, J. L. Maso, Ph. Baudot, Mme M. F. Hutin et M. D. Burnel :
Dosage du plomb et du cadmium dans le sang et les urines.

Jeudi 30 mai (après-midi)

Amphithéâtre A3

Chimie analytique.

A partir de 14 heures,
(10) MM. F. Ammar, C. P. Andrieux et J. M. Saveant :
Cyclisation électrochimique. Mécanisme de réduction du dibenzoyl-1,3 propane.

(11) Mme C. Rioux-Lacoste, MM. P. Rumpf et C. Viel :
Isolement et détermination de la structure des produits formés lors de la réaction de Dische avec l'acétylacroléine et dans la réaction modifiée avec les phénylglyoxals.

(12) MM. J. Pelerin et A. Hatterer :
Le dosage des formes du carbone dans le sodium.

(13) MM. J. Hennion, J. Nicole et G. Tridot :
Détermination des constantes de stabilité de complexes métalliques de la thiourée ou de l'ion thiocyanate dans la diméthylsulfone fondue.

(14) M. C. Colin et Mme D. Bauer :
Électrochimie dans le chlorure d'acétyle : étude des complexes chlorure et acétylium.

(15) M. J. Bessière :
Utilisation du paramètre pC1 pour la prévision des réactions dans $SOCl_2$.

(16) MM. J. Serpinet et G. Untz :
Étude par chromatographie en phase gazeuse de l'état physique et des propriétés de sorption de films de composés gras à la surface de solides poreux ou de liquides hydroxylés.

(17) MM. B. Devallez et J. M. Vergnaud :
Chromatographie avec programmation de la pression du gaz vecteur. Théorie réalisée sans approximation et détermination rapide du temps de rétention.

Division de chimie organique

(Résumés des communications page 55)

Mercredi 29 mai (après-midi)

Amphithéâtre A1

Chimie organique théorique.
Chimie organique physique.

14 h 15(1) MM. J. Gayoso et A. Boucekkine :
Sur la possibilité d'existence de deux molécules aromatiques nouvelles contenant le cycle enneagonal : l'ennea-azulène et l'ennea-ferrocène.

14 h 35, (2) MM. G. Cauquis, B. Chabaud, O. Chalvet et R. Constanciel :
La différence de comportement réactionnel des cations diazénium alkylés et phénylés.

14 h 55, (3) MM. M. T. Cung, M. Marraud et J. Néel :
Influence de l'autoassociation sur les conformations adoptées par des composés modèles dipeptidiques dissous dans un solvant organique inerte.

15 h 15, (4) MM. G. Boussard, M. Marraud et J. Néel :
Conformations prises par des composés modèles tripeptidiques et depsitripeptidiques dissous dans un solvant organique inerte.

15 h 35, (5) Mmes E. Laurent et N. Pellissier :
Conformations préférentielles de N-acylamides.

Amphithéâtre A2

Photochimie. Radicaux. Électrochimie.

14 h 15, (6) MM. A. Couture, A. Lablache-Combier et H. Ofenberg :
Effet de solvant lors de la photocyclisation du diphényl 2-3 benzo(b)furanne.

14 h 35, (7) MM. J. Rigaudy et A. Defoin :
Effet des substituants sur la photooxygénation des dérivés anthracéniques : cas du méthylamino-1 diphényl-9,10 anthracène.

14 h 55, (8) MM. M. Chatzopoulos et J. P. Monthéard :
Réactions radicalaires d'aldéhydes éthyléniques.

15 h 15, (9) Mme E. Laurent, MM. P. Mison et M. Thomalla :
Réactivité comparée d'espèces engendrées chimiquement et électrochimiquement.

15 h 35, (10) Mlle F. Vincent, MM. R. Tardivel et P. Mison :
Électrooxydation de dérivés halogénés en série adamantane.

Jeudi 30 mai (matin)

Amphithéâtre A1

Synthèse.

9 heures, (11) Mme R. A. Boigegrain et M. B. Gross :
Synthèse en série didesoxy-4,6 thio-4 qulose.

9 h 20, (12) MM. J. Amos et B. Castro :
Méthode d'oxalylation fonctionnalisante stéréosélective de dérivés carbonylés.

9 h 40, (13) MM. J. C. Depezay et Y. Le Merrer :
Synthèse stéréospécifique de doubles liaisons trisubstituées fonctionnalisées. Synthèse du (±) E nuciférol.

10 heures, (14) Mlle H. Molines et M. C. Wakselman :
Mise en évidence d'un époxyde lithié à caractère carbénoïde.

10 h 20, (15) MM. M. S. Mourad et P. Caubère :
Réactivité des tricyclo[6,n,0,0^{2,7}]triènes-2,4,6 ols-1 en milieu acide.

Amphithéâtre A2

Hétérocycles.

9 heures, (16) MM. G. Henrio, J. Morel et P. Pastour :
Synthèse de composés de type « chromones » en série thiophénique.

9 h 20, (17) MM. G. Ah-Kow, C. Paulmier et P. Pastour :
Synthèses de sélénolo- et thiéno-[3,2-d]pyrimidines.

9 h 40, (18) MM. M. Mallet, F. Marsais, G. Quéguiner et P. Pastour :
Réactions du butyllithium avec des halogénopyridines.

10 heures, (19) MM. P. Ribéreau, G. Nevers, G. Quéguiner et P. Pastour :
Synthèse et étude de pyridyl-furannes.

Vendredi 31 mai (matin)

Amphithéâtre A1

Synthèse. Chimie organique biologique.

9 heures, (20) MM. G. Freslon et Y. Lepage :
Nouveau type de cycloaddition donnant accès à un furoisobenzofuranne.

9 h 20, (21) MM. M. Leblanc, G. Santini, F. Jeanneaux et A. Cambon :
Bis (perfluoroalkyl)-1,2 iodo éthènes : préparation et duplication en tétrakis (perfluoroalkyl) 1,2,3,4 butadiènes-1,3, par action du cuivre.

9 h 40, (22) MM. A. Christen et J. P. Fleury :
Synthèse et structure de système aza-2 triéniques.

10 heures, (23) M. F. Le Goffic et Mlle A. Martel :
Étude de la résistance de bactéries appelées « moraxella » aux antibiotiques aminosidiques.

10 h 20, (24) MM. R. Labia, F. Le Goffic et Mme J. Andrillon :
Problèmes posés par la chromatographie d'affinité des β lactamases.

Amphithéâtre A2

Organométalliques. Coordination. Catalyse.

9 heures, (25) MM. J. C. Ziegler et B. Gross :
Observations sur l'induction asymétrique par des alcoolates au cours d'une condensation d'un Grignard sur une cétone.

9 h 20, (26) MM. D. Mansuy, J. C. Chottard et J. F. Bartoli :
Labilité de la liaison platine-oléfine dans des complexes du type trans-[$PtCl_2$ (oléfine) (pyridine)].

9 h 40, (27) M. J. Barbier, Mme G. Leclercq et M. R. Maurel :
Empoisonnement sélectif de catalyseurs métalliques.

10 heures, (28) MM. J. Giraud et B. Blouri :
Recherches sur l'aminocraquage des cétones et imines à longue chaîne.

10 h 20, (29) M. J. R. Jones :
Some applications of highly basic media.

Amphithéâtre A8

11 heures, Conférence de la Division de chimie organique par M. J. P. Collmann (Stanford, Californie) :
Fully characterized synthetic analogous for the oxygen binding heme proteins.

Division de chimie physique et chimie minérale
(Résumés des communications page 60)

Mercredi 29 mai (après-midi)

Amphithéâtre A4

14 h 15, (1) MM. M. Zinoune, Mme M. Dartiguenave et M. Y. Dartiguenave :
Complexes penta et tétracoordinés du bromure de cobalt II(d^7) avec la triméthylphosphine.

14 h 35, (2) MM. J. Y. Calves et J. E. Guerchais :
Les peroxocomposés du tantale.

14 h 55, (3) MM. P. Braustein et J. Dehand :
Complexes linéaires de l'or (I) à liaison métal-métal.

15 h 15, (4) MM. Y. Couturier et C. Petitfaux :
Étude en solution aqueuse des complexes cuivriques hydroxylés d'amines pyridiniques.

15 h 35, (5) MM. J. Dehand, M. Pfeffer et M. Zinsius :
Étude spectroscopique de nouveaux composés cyclopalladiés.

15 h 55, (5 bis) MM. N. Djeghri, M. Formenti, F. Juillet et S. J. Teichner :
Étude systématique de l'oxydation photocatalytique des alcanes. Corrélations entre la structure et la réactivité. Schéma réactionnel.

Amphithéâtre A5

14 h 15, (6) M. K. Tomkov, Mmes T. Siemieniewska, A. Baldyga, MM. H. Guérin, Y. Grillet et Mlle M. François :
Sur l'adsorption de CO_2 sur des adsorbants microporeux. Comparaison à l'adsopriton de SO_2.

14 h 35, (7) MM. Le Corre et J. Foct :
Traitement numérique de la réduction d'un oxyde poreux.

14 h 55, (8) MM. A. Galerie, M. Caillet et J. Besson :
La réaction du tantale avec le disulfure de carbone gazeux. Étude cinétique de la formation d'un sulfocarbure nouveau.

15 h 15, (9) Mlle Motte, MM. C. Coddet, M. Azzopardi, P. Sarrazin et J. Besson :
Cinétique de corrosion du titane et de l'alliage de titane TA6V4 par la vapeur d'eau.

15 h 35, (10) MM. A. Souchon, M. Soustelle, et R. Lalauze :
Étude cinétique de l'action du chlore sur le niobium.

15 h 55, (11) M. J. M. Herrmann :
Interdépendance de la conductivité électrique et de l'activité catalytique du bioxyde de titane (atanase) au cours de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone.

16 h 15, (11 bis) MM. H. F. Ayedi, M. Caillet et J. Besson :
Comportement du carbonitrure de zirconium en atmosphère oxydante.

Jeudi 30 mai (matin)

Amphithéâtre A4

9 heures, (12) MM. M. F. Ludmann, C. D'Hem, Mme M. Dartiguenave et M. Y. Dartiguenave :
Spectres électroniques et stéréochimie des complexes pentacoordinés du nickel II : NiI_2L_3 $L = P(CH_3)_3$, $As(CH_3)_3$ et $Sb(CH_3)_3$.

9 h 20, (13) M. J. Dehand et Mlle G. Jordanov :
Étude spectroscopique de complexes du Pt(II) avec des hétérocycles à intérêt biologique.

9 h 40, (14) MM. J. Sala-Pala et J. E. Guerchais :
Caractérisation d'alkoxocomplexes du titane (IV). Étude de leur comportement en milieu non alcoolique.

10 heures (15) MM. J. Dehand et J. F. Nennig :
Synthèse et caractérisation de composés polymétalliques.

10 h 20, (16) MM. J. J. Cubaynes, J. C. Daran et Y. Jeannin :
Sur les produits de solvatation du tétrachlorure de titane et du chlorure ferrique par des ligands bifonctionnels contenant une fonction nitrile.

Amphithéâtre A5

9 heures, (17) MM. J. P. Pascault, M. J. Kawak, J. Golé et Q. T. Pham :
Mécanisme de polymérisation du méthacrylate de méthyle dans les solvants aprotoniques. Nature des centres actifs.

9 h 20, (18) R. Pradel-Goutille et F. Lancelot :
Comportement électrochimique de solutions colloïdales de noir de carbone oxydé.

9 h 40, (19) J. P. Bourgeois et M. Lenzi :
Influence du pH de préparation sur les propriétés catalytiques des phosphates de calcium-nickel.

10 heures, (20) H. Londiche et F. Lancelot :
Structure de la zone frontière dans l'électrophorèse d'un acide fort.

Jeudi 30 mai (après-midi)

Amphithéâtre A4

14 h 30, (20 bis) MM. M. Jarjoui, P. C. Gravelle et S. J. Teichner :
Application de la méthode chromatographique « pulsée » à l'étude de la texture de l'argent déposé sur Cab-O-sil.

14 h 50, (21) MM. J. Dehand et B. Munchenbach :
Intermédiaires bimétalliques et migration du groupe nitrosyle en chimie de coordination.

15 h 10, (22) Mlle M. Th. Youinou et M. J. E. Guerchais :
Complexes pentacoordinés et hexacoordinés du cobalt (II) avec des anions organophosphorés.

15 h 30, (23) MM. M. Aplincourt et R. Hugel :
Coordination du soufre en solution aqueuse : complexes du nickel (II) avec des acides carboxyliques soufrés dans lesquels le soufre se trouve en position de thioéther.

Amphithéâtre A8

16 h 45, Conférence de la Division de chimie physique et chimie minérale, par M. N. Bartlett :
A chemistry of high oxidation states : salts of rare gas cations, O_2^+ and $C_6F_6^+$.

Vendredi 31 mai (matin)

Amphithéâtre A4

9 heures, (24) M. J. Gayoso :
Une méthode semi-empirique basée sur les concepts de liaison localisée et délocalisée : la méthode CNDO/2-simplifiée (CNDO/2-S).

9 h 20, (25) MM. Y. Monteil et H. Vincent :
Synthèse de nouveaux composés phosphore-soufre-azote.

9 h 40, (26) MM. A. Boucekkine et J. Gayoso :
Détermination théorique des anisotropies diamagnétiques de quelques molécules conjuguées hydrocarbonées et hétéroatomiques.

10 heures, (27) Mme M. J. Boinon et M. A. Tranquard : *Les fluorhydrates de thallium (I). Caractérisation et domaine d'existence.*

10 h 20, (28) MM. G. Vuillard et C. Reynaud : *Les phases cristallines du système Al_2O_3 — B_2O_3.*

Division de l'enseignement de la chimie

Mercredi 29 mai (après-midi)

Amphithéâtre A8

17 h 30, Conférence de la Division par M. M. Fayard (Paris) :
Réforme de l'enseignement des sciences physiques dans le second degré.

Jeudi 30 mai (après-midi)

Amphithéâtre A5

14 heures, Table ronde sur l'enseignement de la chimie.

Résumés des conférences et communications

Division de chimie analytique

Conférence

Méthodes modernes de dosage des principaux polluants atmosphériques,
par Paul Chovin

Les différentes techniques analytiques de dosage des polluants atmosphériques seront passées en revue en les classant en méthodes électrochimiques (conductibilité de solutions, électrodes spécifiques, coulométrie, etc...), méthodes optiques (absorption I.R., visible, U.V., émission, fluorescence, fluorescence X, etc...). Quelques cas particuliers n'entrant pas dans les catégories précédentes seront examinés.

(Laboratoire central de la Préfecture de Paris, 39 bis, rue de Dantzig, Paris)

Communications

1. *Mise au point d'une méthode d'analyse des polluants atmosphériques, à l'état de traces, par spectrométrie infrarouge,*
par MM. J. C. Cornut, J. Lascombe, C. Lucat, P. Pineau.

La méthode consiste à enregistrer le spectre d'absorption infrarouge de l'air pollué après l'avoir liquéfié. La mesure de l'absorbance au maximum des bandes d'absorption des polluants dissous dans l'air liquide conduit à leur dosage.
L'intérêt de la liquéfaction de l'air est de multiplier le nombre des molécules par unité de longueur de la cuve d'absorption et d'augmenter l'absorbance maximale des bandes.
Une cuve, relativement simple, a été réalisée pour la liquéfaction de l'air pollué et l'enregistrement des spectres. Par ailleurs, un dispositif permet de réaliser des mélanges gazeux de composition connue.
Les premières mesures ont été effectuées avec de l'air contenant quelques milligrammes par mètre cube de méthane. L'étude de l'air pollué avec les polluants courants est en cours.

(Laboratoire de spectroscopie infrarouge, associé au C.N.R.S. Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence)

2. *Analyse des particules atmosphériques par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X,*
par M. J. P. Contour

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X mise au point et développée par Siegbahn et coll. depuis 1950 (1), est basée sur la mesure à haute résolution, de l'énergie des photoélectrons émis par une substance irradiée par des rayons X mous. Outre la détection des éléments l'intérêt de la méthode réside dans le fait que suivant l'état de valence et l'environnement de l'atome dans la molécule la position des pics caractéristiques est susceptible de subir un déplacement chimique.
Ainsi, il est possible d'effectuer l'analyse qualitative d'aérosols et de suivre, avec le temps, l'évolution de ses constituants (N, S, C, Pb, ...) (2). La spectroscopie de photoélectrons trouve aussi des applications dans l'étude de la corrosion des matériaux (3) ou de la pollution des sols (4).
L'utilisation de cette technique pour l'analyse quantitative est plus délicate ; pourtant des résultats intéressants ont été obtenus, par exemple dans le cas d'acides aminés (1), d'oxydes de molybdène (5) ou de fibres de verre (6).

(1) K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, I. Bergmark, S. C. Karlsson, I. Lindgren et B. Lindberg, *Nova Acta rejiac Societatis scientarium upsaliensis*, 1967, **20**, (IV).
(2) T. Novakov, P. K. Mueller, A. E. Alcocer, J. W. Otvos, *J. Colloid Inter. Sci.*, 1972, **39**, 225 ; — Y. E. Araktwgi, N. S. Bhalla, W. G. Proctor et J. W. Robinson, *Spectrosc. Lett.*, 1971, **4**, 365.
(3) K. Kishi, S. Ikeda, *Bull. Soc. Chim. Jap.*, 1973, **46**, 341.
(4) L. D. Hulett et T. A. Carlson, *Appl. Spectrosc.*, 1971, **25**, 33.
(5) W. E. Swartz et D. H. Hercules, *Anal. Chem.*, 1971, **43**, 1774.
(6) D. H. Hercules, L. E. Cox, S. Oxisick, G. D. Nichols et J. C. Carver, *Anal. Chem.*, 1973, **45**, 1973 ; — J. Escard et D. Brion, Communication à la journée de spectroscopie photoélectronique du G.A.M.S., 23 novembre 1973.

(Laboratoire de physico-chimie instrumentale. Université Paris VII, 2, place Jussieu, Paris 5e)

3. *Étude, au laboratoire, des caractéristiques de quelques analyseurs de dioxyde de soufre ou d'indices de pollution acide gazeuse dans l'air ambiant,*
par MM. G. Maffiolo et J. Dubois

Avant son installation sur site, tout analyseur destiné à la mesure de concentration d'un polluant gazeux dans l'air ambiant, doit nécessairement être étudié et contrôlé au laboratoire. Cette étape a pour but :
de vérifier le bon fonctionnement de l'appareil,
d'étudier ses principales caractéristiques grâce notamment à l'utilisation de mélanges gazeux synthétiques
et de se familiariser avec la maintenance.
Les principaux résultats d'essais concernant cette phase d'études en laboratoire sont présentés pour six appareils automatiques permettant de mesurer un indice de pollution gazeuse acide ou une concentration en dioxyde de soufre dans l'air ambiant.

(Électricité de France, Direction des Études et Recherches, 6, quai Watier, 78400 Chatou)

4. *Étalonnage statique et dynamique des méthodes de dosage des polluants atmosphériques,*
par M. F. Klein.

Le Laboratoire d'étude et de contrôle de l'environnement sidérurgique a pour mission, entre autres, de conseiller ses commettants en matière d'analyse automatique ou manuelle

des polluants atmosphériques. Ainsi, depuis plus de deux ans, une investigation systématique des matériels du commerce et des méthodes analytiques préconisées dans la littérature est menée sous la forme de tests de performances. Ceux-ci concernent plusieurs gaz polluants : SO_2, NO, NO_2, CO, NH_3, ...
L'étalonnage statique englobe l'examen des propriétés des appareils ou des techniques en termes métrologiques classiques — précision, stabilité, reproductibilité, linéarité, etc... — en présence ou non de composés interférents. Dans ce cas, les difficultés surviennent surtout dans le domaine de la production, stable dans le temps, de très faibles concentrations de polluants gazeux.
Une étude statique ou à concentration constante ne peut constituer qu'une approche simplifiée de l'aptitude des matériels et des techniques analytiques à suivre les taux de polluants dans l'air ambiant. En effet, ces derniers sont étroitement liés à la variabilité des conditions météorologiques, ce qui exige des qualités tout à fait particulières de la part des analyseurs de gaz et des principes analytiques qu'ils impliquent.
Ce deuxième examen ou « étalonnage dynamique » est nettement plus élaboré et implique l'analyse mathématique des réponses obtenues à des signaux de concentration complexes.

(Leces, Maizières-les-Metz)

5. *Analyse par électrochimie de faibles quantités d'oxydes de fer,*
M. J. M. Lecuire

L'étude du comportement électrochimique des oxydes de fer cristallisés conduit à une application analytique directe. Par une technique simple reposant sur le couplage de mesures coulométriques et colorimétriques, une valeur précise du rapport Fe^{3+}/Fe^{2+}dans ces composés est rapidement obtenue. Cette détermination s'effectue sur de très faibles quantités de matière (0,1 mg) et ne nécessite pas de mise en solution préalable. L'étude présentée, conduite sur des oxydes synthétiques et purs, semble pouvoir être aisément étendue au contrôle des poussières des atmsophères sidérurgiques.

(Laboratoire de chimie analytique, Université de Nancy I, Case officielle n° 140, 54037 Nancy Cédex)

6. *Mesure et contrôle des principaux polluants de l'air par les techniques de photométrie de flamme et de chimiluminescence,*
par M. R. Petit

1. L'un des traceurs de pollution industrielle le plus universellement adopté pour la mesure et le contrôle de la pollution atmosphérique, est, sans aucun doute, le SO_2. Plusieurs méthodes furent ou sont encore utilisées, qui cependant tendent à être remplacées par la technique utilisant la réaction de chimiluminescence du soufre dans une flamme réductrice.
Le détecteur, couramment appelé F.D.P. (Flame Photométric Detector), utilisé selon des combinaisons diverses, permet d'accéder aux mesures spécifiques et sélectives de : SO_2 — SH_2 — CS_2 — soufre total, avec extension au mercaptans, pour des limites de détection meilleures que 0,005 ppm. Une utilisation simultanée de la flamme en mode de détection « ionisation de flamme » permet par ailleurs moyennant certains compléments, d'effectuer en simultané, la mesure de : hydrocarbures totaux, méthane et NMHC (non méthane hydrocarbones).

2. Les oxydes d'azote, considérés comme étant parmi les polluants les plus nocifs susceptibles de se trouver dans l'atmosphère, sont également recherchés de plus en plus à l'aide de la technique utilisant la réaction de chimiluminescence qui a lieu hors de la rencontre de NO avec O_3, dans le cadre :
d'une spécificité absolue
d'une gamme dynamique supérieure à 10^6
d'une limite de détection meilleure que 0,005 ppm.

3. Enfin la recherche de l'ozone, pris comme traceur des oxydants totaux de l'air, s'effectue de plus en plus par la technique utilisant la réaction de chimiluminescence, qui opère dès que l'ozone à détecter se trouve en présence d'éthylène : ceci dans le cadre d'une instrumentation permettant d'obtenir :
une spécification absolue
une gamme dynamique de mesure supérieure à 10^4
une limite de détection meilleure que 0,001 ppm.

(Société Techmation, 113, rue Lamarck, 75018 Paris)

7. *Détermination du contenu en métaux lourds d'eaux de rejet industrielles,*
par M. P. Garbay et M. Astruc

Un certain nombre d'analyses sont pratiquées de façon courante sur les eaux de rejet industrielles pour en vérifier les caractéristiques de toxicité.
Cependant, les méthodes classiques sont impuissantes à déceler certains toxiques dangereux, en particulier les traces de métaux lourds qui sont pourtant présentes très couramment.
A la demande d'une Société industrielle, nous avons entrepris d'établir un bilan de ces traces dans ses eaux de rejet. Les méthodes employées sont la spectrométrie de masse à étincelles, la voltamétrie par redissolution anodique et la spectrophotométrie d'absorption atomique avec et sans flamme dont nous avons essayé de concerter les résultats.

(Laboratoire de chimie analytique, Faculté des Sciences, B.P. 290 64016 Pau)

8. *Détection, par polarographie, de traces de phénols dans les eaux usées,*
par MM. Y. Audouard, A. Suzanne, O. Vittori et M. Porthault

Les auteurs présentent une étude par polarographie à tension alternative surimposée (PTAS) et impulsionnelle dérivée (PID) de traces de phénols dans les eaux usées.
La méthode comprend quatre étapes : concentration, nitration, extraction, détection polarographique.
Après la concentration en milieu basique dans un évaporateur rotatif, la nitration est effectuée par des mélanges H_2SO_4 — HNO_3 de proportions variables.
Ensuite est réalisée une extraction à l'éther, puis cette phase organique est évaporée à sec.
Le résidu est alors repris par le tampon Britton-Robinson.
Le pH du milieu, qui est un facteur important pour le courant de réponse, est discuté.
La méthode a été appliquée à la détermination de phénols dans les eaux du Rhône et de la Saône. Des teneurs de l'ordre de 1 à 10.10^{-8} mole.litre^{-1} peuvent ainsi être estimées.

(Laboratoire de chimie analytique III, Université Claude Bernard, 46, Bd du 11 Novembre 1918, 69100 Villeurbanne)

9. *Dosage du plomb et du cadmium dans le sang et les urines,*
par MM. X. Herbeuval, J. L. Maso, Ph. Baudot, Mme M. F. Hutin et M. D. Burnel

Cette communication rentre dans le cadre général de nos recherches sur le dosage des oligoéléments sanguins et urinaires par polarographie. Notre principal souci a été de

mettre au point un dosage de plomb et de cadmium qui soit sensible, précis, pratique, et très rapide pour être utilisé couramment par des biologiqtes.
On utilise la polarographie impulsionnelle avec redissolution anodique (polarographe : PRG_4 Tacussel). L'électrode de travail est une électrode à goutte calibrée de mercure, suspendue à un fil d'argent amalgamé de très faible section (3/10 mm de diamètre). On renouvelle la goutte après chaque mesure dans le cas du sang. La solution à analyser est thermostatée avec précision, et une désoxygénation par un courant d'azote pendant 10 minutes est indispensable. On utilise la technique des ajouts.
Dans les urines (pH 5,6) le plomb et le cadmium sont dosés directement sans addition d'aucun réactif. Après électrolyse à — 1,20 V (ECS) pendant 1 à 2mn avec agitation constante de la solution, cette dernière est laissée en repos pendant 1 mn au potentiel de — 0,75 V. On augmente alors le potentiel de l'électrode de travail de 2 mV/s. Les pics du cadmium et du plomb apparaissent vers — 0,60 V et — 0,40 V respectivement. L'addition d'environ 10 µl d'alcool octylique normal secondaire empêche la formation de mousse. Dans le cas de traitements du saturnisme par l'E.D.T.A. on travaille vers pH 1 par addition de HCl suprapur (environ 0,50 cm^3).
Pour éliminer les protéines qui gênent le dosage, il a fallu minéraliser le sang à l'acide perchlorique (1 cm^3 $HClO_4$ concentré suprapur pour 1 cm^3 de sang), chauffé dans une capsule de platine pendant 10 mn. Le dosage est ensuite effectué vers pH > 5 (tampon) au potentiel de — 1,40 V, la température est de 30 °C.
Cette technique très sensible permet de doser le plomb et de cadmium dans le sang et les urines en moins de 40 mn avec une précision supérieure à 10 % avec un apport minimum de réactifs.

(Faculté de Médecine A et B, service de chimie 1re année, Université de Nancy, 54019 Nancy Cédex)

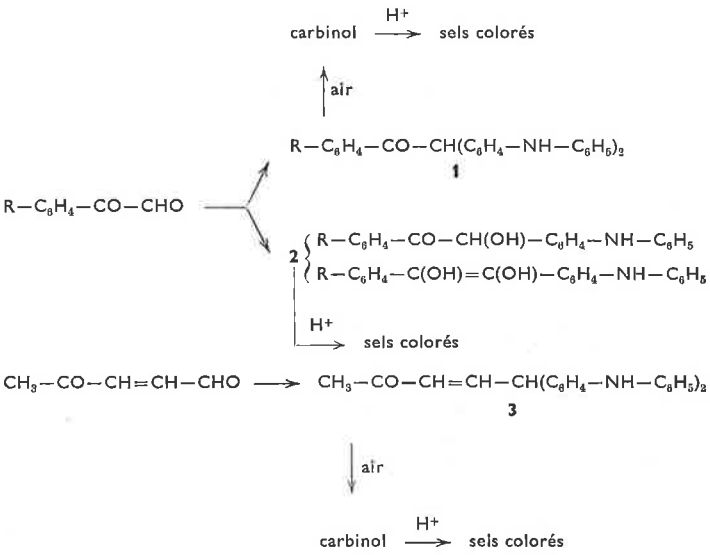
10. *Cyclisation électrochimique. Mécanisme de réduction du dibenzoyl-1,3 propane,*
par MM. F. Ammar, C. P. Andrieux et J. M. Saveant

La réduction électrochimique en milieu acétonitrile du dibenzoyl-1,3 propane conduit après passage de 2 faraday par mole au diphényl-1,2 pentane diol-1,2 avec un rendement de 80 % en produit pur. Un seul stéréoisomère est obtenu.
Le mécanisme de cette réduction est étudié au moyen de la voltamétrie à variation linéaire de potentiel. Pour cela, il est tout d'abord nécessaire d'étudier les cinétiques formelles des divers mécanismes possibles.
Il est possible de préciser que le mécanisme met en jeu :
a. un transfert monoélectrique
b. une réaction de dismutation du monoradical anion formé
c. une cyclisation au niveau du diradical dianion, cette dernière réaction étant cinétiquement déterminante.

(Laboratoire d'électrochimie, Université de Paris VII, 2, place Jussieu, 75 Paris Ve)

11. *Isolement et détermination de la structure des produits formés lors de la réaction de Dische avec l'acétylacroléine et dans la réaction modifiée avec les phénylglyoxals,*
par Mme C. Rioux-Lacoste, MM. P. Rumpf et C. Viel.

Faisant suite à nos précédentes recherches sur la réaction de Dische du désoxyribose, de l'alcool furylique ou de leur produit de déshydratation en milieu acide, l'acétylacroléine, avec la diphénylamine ou certaines alcoyldiphénylamines, et sur la réaction modifiée avec les aldéhydes α-cétoniques, nous avons isolé les produits principaux formés dans les deux cas et déterminé leur structure.
Pour cette étude, nous avons réalisé ces réactions colorées à grande échelle, en conservant le réactif de Dische à la diphénylamine, et en choisissant respectivement l'acétylacroléine pour la réaction de Dische proprement dite, les méthyl-4- et chloro-4-phénylglyoxals pour la réaction modifiée.
Après neutralisation du mélange réactionnel acide par du bicarbonate de sodium puis chromatographie sur alumine du résidu d'extraction à l'éther, deux composés ont été isolés avec chacun des phénylglyoxals et un seul avec l'acétylacroléine ; ces dérivés donnant respectivement, avec le réactif de Dische à blanc sans diphénylamine, la coloration et le maximum d'absorption caractéristiques de la réaction correspondante.
Pour les phénylglyoxals, les résultats conjugués de la microanalyse élémentaire, de la spectrométrie de masse et de la résonance magnétique nucléaire permettent d'établir les structures **1** et **2** pour les deux principaux composés obtenus, alors que pour l'acétylacroléine, ces mêmes méthodes conduisent à la structure **3** prépondérante, accompagnée d'une quantité mineure du ou des dérivés résultant de la condensation de cette molécule avec une ou deux molécules d'acétylacroléine.



(Centre d'études et de recherches de chimie organique appliquée. C.N.R.S., rue Henry Dunant, 94320 Thiais)

12. *Le dosage des formes du carbone dans le sodium,*
par MM. L. Pélerin et A. Hatterer

Différentes espèces carbonées (Na_2C_2, sodium-alkyles et hydrocarbures dissous, Na_2CO_3, C_{libre}, NaCN) peuvent apparaître à des teneurs variant de 10^{-3} ppm à 10^3 ppm dans le sodium au contact d'aciers, en particulier dans certains réacteurs nucléaires.
L'appareillage et les modes opératoires adoptés permettent le dosage de ces composés et du carbone libre dans le métal alcalin.
Une partie de l'appareillage est en quartz et permet :
d'introduire un échantillon de sodium sous atmosphère contrôlée en boîte à gants ;
de minéraliser le sodium et libérer les hydrocarbures ;
de décomposer le carbonate par acidification ;
d'oxyder le C_{libre} en CO_2 par le réactif liquide de Van Slyke ;
de distiller HCN après acidification de la solution de minéralisation.
Les divers gaz libérés (hydrocarbures et CO_2) sont balayés avec de l'hélium purifié, puis piégés dans une boucle refroidie par de l'azote liquide et enfin dosés par chromatographie en phase gazeuse.
La microdétermination du cyanure après distillation de HCN utilise une colorimétrie selon Weiner et Leiss (1).

Les limites inférieures de dosage pour Na_2C_2+hydrocarbures, Na_2CO_3, C_{libre} et NaCN sont respectivement 10^{-3}, 10^{-1}, 2 et 10^{-2} µgC/gNa.

(1) Weiner et Leiss, *Metalloberflache*, 1971, **25** (6), 1850.

(Laboratoire de chimie minérale appliquée, École Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cédex)

13. *Détermination des constantes de stabilité de complexes métalliques de la thiourée ou de l'ion thiocyanate dans la diméthylsulfone fondue,*
par MM. J. Hennion, J. Nicole et G. Tridot

La diméthylsulfone fondue, solvant peu dissocié et peu solvatant, constitue un excellent milieu d'étude des réactions de complexation.
A force ionique constante ($NaClO_4$ à 2 M/l) la détermination des complexes et de leur constante de stabilité est obtenue par spectrophotométrie ultra-violette et par électrochimie.
Nous mettons en évidence la formation de $Cu(TU)_4^{2+}$, $Ni(TU)_2^{2+}$, $Fe(TU)_2^{2+}$ et $Co(TU)_2^{2+}$ avec la thiourée et de $Cu(SCN)_4^{3-}$, $Ni(SCN)_4^{2-}$, $Fe(SCN)_6^{4-}$ et $Co(SCN)_4^{2-}$ avec l'ion thiocyanate.
Les espèces présentes en milieu fondu existent en solution aqueuse, mais les constantes de stabilité dans la diméthylsulfone fondue sont en général plus élevées que dans l'eau.
Les complexes thiocyanate ont le même spectre que les sels des mêmes cations dans le thiocyanate de potassium fondu, compte tenu de l'écart de température de travail des deux solvants.

(Laboratoire de chimie analytique, E.N.S.C.L., 59650 Villeneuve-d'Ascq)

14. *Électrochimie dans le chlorure d'acétyle : étude des complexes chlorure et acétylium,*
par M. C. Colin et Mme D. Bauer

Le chlorure d'acétyle est un solvant polaire, peu dissociant, de domaine d'électroactivité étendu.
Il est légèrement dissocié selon :

$$CH_3COCl \rightleftharpoons CH_3CO^+ + Cl^-$$

Il joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'ions chlorure et acétylium. Les propriétés des composés en solution dans le chlorure d'acétyle dépendent par conséquent de leur comportement vis-à-vis de Cl^- et CH_3CO^+.
L'échange de ces ions entre « donneurs » et « accepteurs » a été étudié, un classement quantitatif des couples « accepteur-donneur » selon leur force est proposé sous la forme d'une « échelle de pCl », une valeur supérieure de la constante d'autodissociation a été calculée :
$k_i \leqslant 10^{-18,3}$ mol²l⁻².

(Laboratoire de chimie analytique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles de Paris, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cédex 05)

15. *Utilisation du paramètre pCl pour la prévision des réactions dans $SOCl_2$,*
par M. J. Bessière

La mise au point d'une électrode à chlore et d'une électrode d'argent, indicatrices de l'ion chlorure, a permis le classement quantitatif d'une série de donneurs et d'accepteurs de l'ion chlorure dans le chlorure de thionyle $SOCl_2$ comme solvant.
A partir de l'échelle d'échange de l'ion Cl^-, il est possible d'étudier l'évolution des propriétés oxydo-réductrices du solvant et d'interpréter l'attaque de nombreux métaux et la solubilité de nombreux oxydes.

(Laboratoire de chimie analytique, Université de Nancy, Case officille 140, 54037 Nancy Cédex)

16. *Étude par chromatographie en phase gazeuse de l'état physique et des propriétés de sorption de films de composés gras à la surface de solides poreux ou de liquides hydroxylés,*
par MM. G. Serpinet et G. Untz

Les théories de la chromatographie gaz-liquide souffrent en général d'une grave imperfection : le modèle de colonne chromatographique utilisé admet une certaine répartition de la phase stationnaire à la surface du support. Or, en fait, on peut se demander où est la phase stationnaire, dans quel état physique elle se trouve et si elle mouille réellement le support. Dans le but d'apporter une réponse partielle à ces questions, nous avons étudié le comportement de quelques phases stationnaires simples à longues chaînes grasses possédant ou non un groupe fonctionnel, à la surface de supports classiques solides et même de substrats liquides.
La méthode d'étude suivie représente un cas de chromatographie en phase gazeuse « inverse », dans laquelle les solutés utilisés (hydrocarbures et perfluorocarbures) constituent des indicateurs permettant de caractériser le comportement du système.
Les volumes de rétention spécifiques V_g ou par unité de masse du support V_s sont mesurés en fonction de la température dans des chromatographes à bain liquide pour différents taux généralement faibles, de phases stationnaires (colonnes très peu chargées). Les courbes obtenues mettent en évidence au voisinage du point de fusion de la phase stationnaire, l'existence de points de transformation bien définis caractéristiques de plusieurs phases distinctes (1 à 5), ces points de transformation ont été confirmés par analyse thermique différentielle (microenthalpimétrie) (6).
L'interprétation de ces résultats montre la complexité de la phase adsorbée qui est susceptible de présenter de nombreux états physiques, distincts de l'état liquide normal, selon la nature de la surface (solide : silice, carbone, polyols — ou liquide : glycérine ou eau) sur laquelle elle est déposée. Elle conduit ainsi à mettre au point une nouvelle méthode d'étude des films de matériaux non volatils adsorbés sur diverses surfaces et également de ces surfaces elles-mêmes, ce qui peut présenter un certain intérêt en biologie ou en catalyse.

(1) J. Serpinet et J. Robin, *C.R. Acad. Sci.*, 1971, **272**, 1765.
(2) J. Serpinet, *J. of Chrom.*, 1972, **68**, 9.
(3) J. Serpinet, *J. of Chrom.*, 1973, **77**, 289.
(4) G. Untz et J. Serpinet, *Bull. Soc. Chim.*, 1973, p. 1591.
(5) G. Untz et J. Serpinet, *Bull. Soc. Chim.*, 1973, p. 1595.
(6) C. Daneyrolle, J. Serpinet, M. Troccaz et C. Eyraud, *C.R. Acad. Sci.*, 1973, **276**, 129.

(Laboratoire de chimie industrielle et analytique 401, 20, avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne)

17. *Chromatographie avec programmation de la pression du gaz vecteur. Théorie réalisée sans approximation et détermination rapide du temps de rétention,*
par MM. B. Devallez et J. M. Vergnaud

La théorie de la méthode a été élaborée en ne faisant pas apparaître l'hypothèse simplificatrice habituelle, à savoir que le régime de propagation est stationnaire. Ainsi, les valeurs du temps de rétention sont valables lorsque le régime est transitoire, et dans un domaine très large des paramètres : perméabilité de la colonne, vitesse d'élévation de la pression du gaz vecteur.
Les équations obtenues sont transcendantes, et elles ont été résolues à l'aide d'un ordinateur.

Les valeurs obtenues nous ont permis de représenter à l'aide d'une relation simple, la variation du temps de rétention d'un soluté en fonction des différents paramètres : facteur de rétention, pression à l'entrée de la colonne à l'instant de l'injection, perméabilité et longueur de la colonne, viscosité du gaz vecteur.
Enfin, nous avons pu construire un normogramme qui permet de façon très rapide d'une part de prévoir le temps de rétention en fonction des valeurs données à ces différents paramètres, d'autre part de déterminer les valeurs optimales de ces paramètres nécessaires pour obtenir un temps de rétention convenable. L'erreur relative due à l'emploi de ce normogramme n'est pas supérieure à 20 %.

(Laboratoire de chimie analytique, U.E.R. de Sciences, 23, rue du Dr P. Michelon, Université de Saint-Étienne, 42100)

Division de chimie organique

Communications

1. *Sur la possibilité d'existence de deux molécules aromatiques nouvelles contenant le cycle enneagonal : l'ennea-azulène et l'ennea-ferrocène,*
par MM. José Gayoso et Abdou Boucekkine

Des considérations théoriques simples, basées sur la règle $4n + 2$ de Hückel, permettent de formuler une hypothèse selon laquelle, à tout composé conjugué pentagonal pourrait correspondre un composé ennéagonal homologue, possédant des propriétés physicochimiques semblables. Ce dernier serait formellement obtenu en remplaçant le cycle à cinq du composé pentagonal par un cycle à neuf membres. Les méthodes de Hückel, de Hückel autocohérente $\omega'\omega''\beta$ (MHAC $\omega'\omega''\beta$), SCF-Π de Pople et la méthode CNDO/2, qui tient compte de tous les électrons de valence, ont été appliquées à deux séries d'hydrocarbures conjugués, supposés plans, contenant les cycles à cinq et neuf membres. Les grandeurs physicochimiques, théoriquement obtenues, indiquent, conformément à notre hypothèse, une nette similitude entre couples de composés pentagonaux et enneagonaux. A l'azulène et au ferrocène devraient donc correspondre deux molécules nouvelles, l'ennea-azulène et l'ennea-ferrocène, possédant des propriétés physicochimiques analogues. Un travail théorique reste cependant à faire, pour s'assurer de la planéité des conformations préférées.
Quelles que soient les réserves et la prudence nécessaires quant aux conclusions d'un travail théorique, au demeurant incomplet, il ne fait pas de doute que la synthèse d'un ennea-azulène et d'un ennea-ferrocène, répondant aux propriétés prévues, ouvrirait deux nouveaux chapitres, l'un dans la chimie des hydrocarbures aromatiques non benzénoïdes, l'autre dans celle des composés Sandwich.

(Laboratoire de chimie quantique, Département de chimie, Faculté des Sciences d'Alger, Alger)

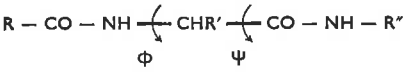
2. *La différence de comportement réactionnel des cations diazénium alkylés et phénylés,*
*par MM. G. Cauquis *, B. Chabaud *, O. Chalvet ** et R. Constanciel ***

Les quelques cations diazénium de formule générale $(XYN = NH)^+$ qui ont été obtenus et caractérisés en tant qu'espèces libres en solution ont un comportement réactionnel vis-à-vis des oléfines qui est totalement différent selon que X et Y sont tous deux des groupements alkyles ou bien un ou deux groupes phényles.
Ces cations dialkylés, d'une part, et mono ou diphénylés, d'autre part, n'étant pas obtenus ni par la même voie ni dans le même milieu, on montre que leurs dissemblances réactionnelles ne sont pas dues aux facteurs expérimentaux mais à la nature des substituants. Cette influence des substituants est établie dans le cas de la réaction avec la double liaison carbone-carbone isolée et avec les diènes conjugués.
Une interprétation de ces résultats est présentée sur la base du calcul de la répartition électronique entre les deux atomes d'azote.

*(*Laboratoire d'électrochimie organique et analytique du Département de recherche fondamentale, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, BP 85, Centre de tri 38041 Grenoble Cédex et ** Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, 23, rue du Maroc, Paris 75019)*

3. *Influence de l'autoassociation sur les conformations adoptées par des composés modèles dipeptidiques dissous dans un solvant organique inerte,*
par M. M. T. Cung, M. M. Marraud et M. J. Néel

On a étudié, par spectrométrie infrarouge et par résonance magnétique nucléaire, les conformations prises en milieu inerte (CCl_4) par des molécules modèles dipeptidiques de formule générale :

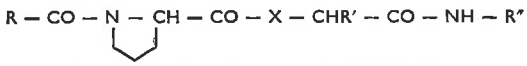


R, R′, R″ étant des radicaux aliphatiques choisis dans la série Me, Et, iPr, iBu. Φ, Ψ étant respectivement les angles qui décrivent, selon les conventions usuelles, l'état rotationnel autour des liaisons NH — C et C — CO issues de l'atome de carbone médian.
Dans les solutions les plus diluées, où le soluté n'est pas auto-associé, on identifie deux conformères en équilibre. Le premier, désigné C_5 ($\Phi \neq \Psi \neq 180°$) est stabilisé par une interaction intramoléculaire qui s'exerce entre les sites NH et CO adjacents au carbone asymétrique. Le second appelé C_7 équatorial ($\Phi = -75°$, $\Psi = 50°$) est une forme repliée par une liaison hydrogène qui s'établit entre les groupes CO et NH extrêmes. Lorsqu'on augmente la concentration, l'équilibre est déplacé en faveur de la conformation C_5, celle-ci s'autoassociant plus facilement en donnant naissance à des agrégats dimères de structure bien définie.

(Laboratoire de chimie-physique macromoléculaire E.N.S.I.C., I.N.P.N., 1, rue Grandville 54000 Nancy)

4. *Conformations prises par des composés modèles tripeptidiques et depsitripeptidiques dissous dans un solvant organique inerte,*
par M. G. Boussard, M. M. Marraud et M. J. Néel

On a étudié, par spectrométrie infrarouge, les conformations prises, en milieu inerte, par des molécules modèles de formule générale :



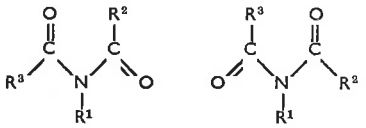
X = — NH — (peptides) ou — O — (depsipeptides).
R,R″ = substituants aliphatiques R′ = H, Me.

En opérant avec des solutions très diluées (2.10^{-4} M.l^{-1}) dans le tétrachlorure de carbone, afin d'éviter l'autoassociation du soluté, on a mis en évidence l'existence de deux conformères repliés qui sont stabilisés par une liaison hydrogène intramoléculaire qui s'établit entre les deux fonctions amide extrêmes.
D'autres conformations apparaissent dans le cas particulier des modèles tripeptidiques.
L'importance relative de ces différentes structures dépend de la configuration des deux atomes de carbone asymétriques contenus dans l'enchaînement principal.

(Laboratoire de chimie-physique macromoléculaire E.N.S.I.C., I.N.P.N., 1, rue Grandville, 54000 Nancy)

5. *Conformations préférentielles de N-acylamides, par Mme E. Laurent et Mme N. Pellissier*

Les N-acylamides se présentent sous deux conformations du type **EZ1** et **EZ2** :



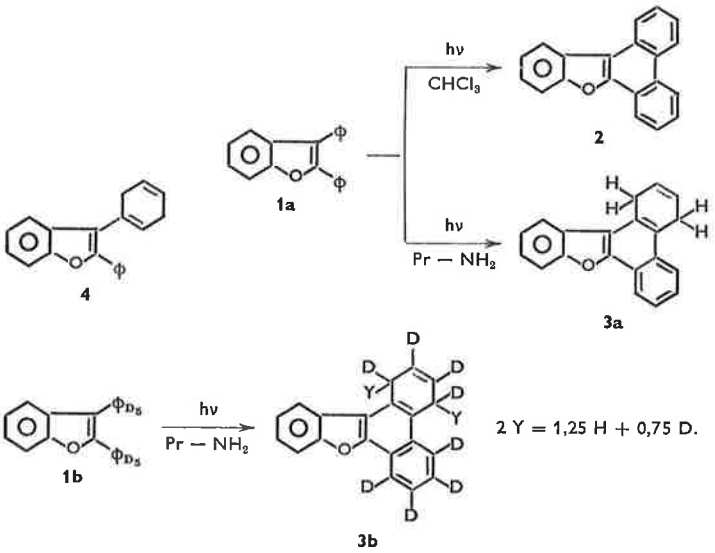
EZ 1 **EZ 2**

A l'aide des moments dipolaires et des spectres U.V., nous avons déterminé l'influence de la nature des groupes R^1, R^2 et R^3 sur les conformations de trois séries de N-acylamides [1) $R^2 = R^3 = CH_3$, R^3 variable, 2) $R^1 = s\ C_4H_9$, $R^2 = CH_3$, R^3 variable, 3) $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = CH_3$, R^3 variable].
Seuls le N-méthyl diacétamide et le N-phényl diacétamide ont une conformation plane. Dans les autres produits, les conformations sont gauches et les deux liaisons C = O sont situées d'un même côté du plan C — N — C. La position de l'équilibre entre les deux conformations **EZ1** et **EZ2** est également discutée.

(Laboratoire de chimie organique III, Université Lyon I, 43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne)

6. *Effet de solvant lors de la photocyclisation du diphényl 2-3 benzo(b)furanne, par M.M. A. Couture, A. Lablache-Combier et H. Ofenberg*

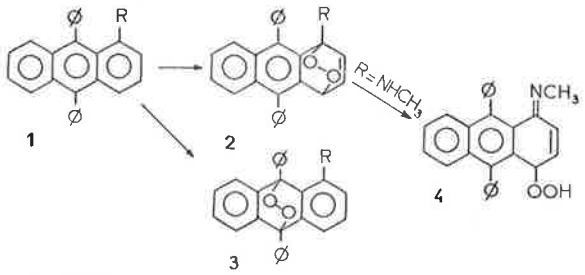
Irradié dans un solvant tel que l'éther, l'éthanol, le chloroforme ou la triéthylamine, le benzo(*b*)furanne, conduit à **2** alors que dans la propylamine et dans $PrND_2$ c'est le composé dihydro **3***a* qui est obtenu. **3***a* ne se forme pas par photoréduction de **2** et **4** n'est pas le produit primaire de la réaction. **1***b* irradié dans la propylamine est cyclisé en **3***b*. Il y a donc incorporation d'hydrogène provenant de la chaîne alkyle de la propylamine. L'action des radicaux sur la propylamine est du même type que sur les autres solvants utilisés ; par contre c'est le seul de ces solvants dans lequel peuvent être effectuées les réductions de Birch.



Ce travail prouve que, lors d'une réaromatisation, les hydrogènes du composé dihydro sont relâchés sous une forme réductrice et non radicalaire.

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

7. *Effet des substituants sur la photooxygénation des dérivés anthracéniques : cas du méthylamino-1 diphényl-9,10 anthracène. par MM. J. Rigaudy et A. Defoin*



a R = OCH_3
b R = $NHCH_3$
c R = $N(CH_3)COCF_3$

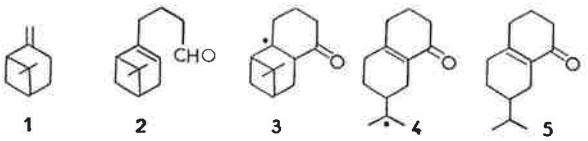
Dans la série du diphényl-9,10 anthracène, l'introduction de substituants en position 1 peut avoir un effet déterminant sur l'orientation de la photooxygénation. Ainsi, avec OCH_3, **1***a*, on obtient les deux types d'endoperoxydes 1,4 **2***a* et 9,10 **3***a* (1).
Avec $NHCH_3$, la fixation de l'oxygène s'effectue exclusivement en 1,4 comme avec le groupement $N(CH_3)_2$ (2) ; toutefois, le composé que l'on isole n'est pas l'endoperoxyde **2***b* mais un hydroperoxyde secondaire instable **4**.
En revanche, l'amide trifluoroacétique **1***c* se photooxyde uniquement en *méso* et conduit à deux endoperoxydes de type **3***c* qui constituent un exemple intéressant d'atropisomérie. Par hydrolyse ces deux peroxydes fournissent un composé unique, l'endoperoxyde *méso* **3***b*, qui n'est pas accessible par photooxygénation de l'amine correspondante **1***b*.

(1) J. Rigaudy, F. Gobert et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci.*, 1972, **274**, *série C*, 541.
(2) J. Rigaudy, A. Defoin et Nguyen Kim Cuong, *C.R. Acad. Sci.*, 1970, **271**, *Série C*, 1258.

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

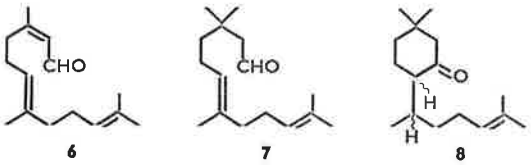
8. *Réactions radicalaires d'aldéhydes éthylèniques, par M. M. Chatzopoulos et M. J. P. Montheard*

Certains aldéhydes éthyléniques subissent une cyclisation en présence de radicaux libres issus de la décomposition de peroxydes organiques. Cette réaction a été appliquée à 2 aldéhydes dérivés de monoterpènes et sesquiterpènes.
a) Le diméthyl 66 bicyclo [311] heptène 2, *n*-butyraldéhyde 2,2 préparé par fixation de l'acroléine sur le β-pinène **1**



1 **2** **3** **4** **5**

est transformé en cétone **5** par chauffage à 135 °C en présence de peroxyde de diterbutyle. Cette cétone résulte de l'ouverture du radical intermédiaire **3** en radical mésomère **4**. Des ouvertures analogues ont été observées lors de réactions radicalaires d'addition sur l'hydrocarbure **1** en présence de peroxydes ou de lumière ultraviolette.
b) à partir du Farnesal **6** (Isomères E et Z) on prépare l'aldéhyde **7** par action du complexe CH_3Li/ICu



6 **7** **8**

La réaction radicalaire effectuée dans des conditions

analogues à l'exemple précédent permet de caractériser la cétone **8**, produit de monocyclisation avec formation exclusive de cyclohexanone.

(U.E.R. de Sciences, Université de Saint-Étienne, 23, rue du Dr P. Michelon, 42100 Saint-Étienne)

9. *Réactivité comparée d'espèces engendrées chimiquement et électrochimiquement,*
par Mme E. Laurent, M. P. Mison, M. M.M. Thomalla

Les ions acétonitriliums peuvent être engendrés aussi bien par oxydation anodique d'acides carboxyliques que par réaction de Ritter dans l'acétonitrile.
Ces deux réactions ont été étudiées sur le système cyclopropylcarbinyle-cyclobutyle-allylcarbinyle. Les résultats obtenus s'interprètent par une isomérisation d'ions nitriliums.
La comparaison entre électrolyse et réaction de Ritter permet de préciser dans cette dernière le mécanisme de passage de $R - OH_2^+$ à l'ion acétonitrilium.

(Laboratoire de chimie organique III, Université Lyon I, 43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne)

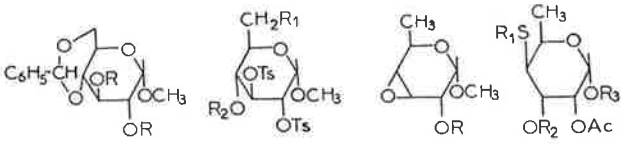
10. *Électrooxydation de dérivés halogénés en série adamantane,*
par Mlle F. Vincent, MM. R. Tardivel et P. Mison

L'électroactivité de la liaison carbone-halogène (Br, I) du substrat adamantyl-2 a été étudiée.
Lorsque l'halogène est l'iode. l'oxydation de la liaison $C_2 - I$ est toujours observée quelle que soit la position du ou des substituants méthyle portés par le substrat. Par contre, lorsque l'halogène est le brome, nous observons une compétition entre l'oxydation des liaisons $C_2 - Br$ et $C - H$ (tête de pont).
Électroactivité et réactivité chimique semblent donc comparables.

(Laboratoire de chimie organique III, Université Lyon I, 43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne)

11. *Synthèse en série didésoxy-4,6 thio-4 gulose,*
par Mme R. A. Boigegrain et M. B. Gross

On présente une synthèse multistade du composé du titre à partir du méthyl-α-D-glucopyrannoside. Ce dernier est transformé par une suite de blocages et de déblocages (**1** à **8**) en l'intermédiaire clé **8**. Ce n'est qu'après avoir coupé, par voie photochimique, la fonction sulfonate en C-2 de **8** que l'on procède à l'ouverture de l'époxyde **10** par SCN^-. Elle conduit en majorité à la configuration gulo **11**.



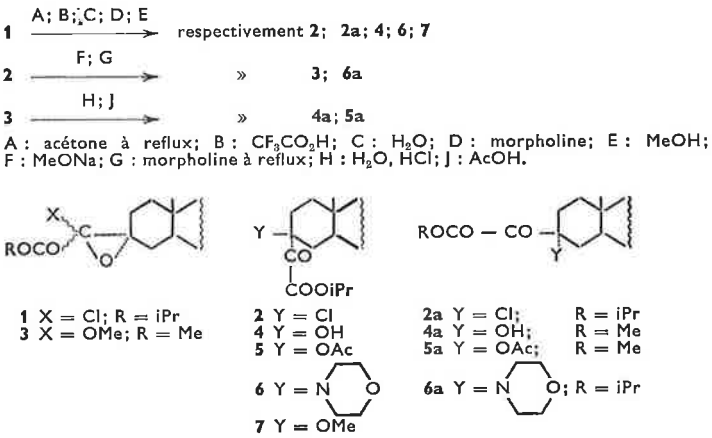
	R_1	R_2			R_1	R_2	R_3
1 R = H	**3** OH	H	**8** R = Ts	**11** CN	H	CH_3
2 R = Ts	**4** OTs	H	**9** R = H	**12** Ac	Ac	CH_3
	5 OTs	Ac	**10** R = Ac	**13** Ac	Ac	Ac
	6 I	Ac				
	7 H	Ac				

La réduction par le zinc en milieu acétique conduit à **12**. Enfin, une acétolyse (**13**) puis l'action du méthylate de sodium en quantité catalytique permettent l'accès au sucre libre.

(Université de Nancy I, Laboratoire de chimie organique III, Case Officielle 140, 54037 Nancy Cédex)

12. *Méthode d'oxalylation fonctionnalisante stéréosélectivé de dérivés carbonylés,*
par MM. J. Amos et B. Castro.

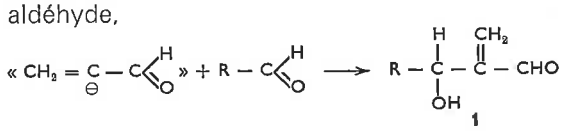
Dans des conditions précises de réaction, la cholestanone réagit sur l'énolate potassique du dichloroacétate d'isopropyle pour donner un époxyde α chloré unique **1**. La transposition thermique de **1** conduit au chloro-céto ester unique **2** qui permet d'atteindre **3** par action du méthylate de sodium. **1**, **2**, **3** obtenus pratiquement quantativement à partir de la cholestanone, sont les intermédiaires clés pour l'obtention stéréosélective de dérivés oxalylés α fonctionnels. Les réactions à partir de **1** sont résumées dans le schéma suivant :



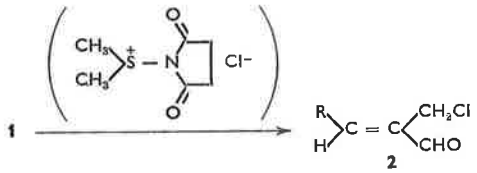
(Université de Nancy I, Laboratoire de chimie organique II, 54 Nancy)

13. *Synthèse stéréospécifique de doubles liaisons trisubstituées fonctionnalisées. Synthèse du (±) E Nuciférol,*
par MM. J. C. Depezay et Y. Le Merrer

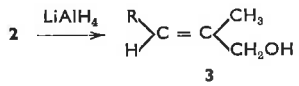
La nouvelle méthode de synthèse stéréospécifique de doubles liaisons trisubstituées fonctionnalisées décrite, fait intervenir d'une part, une réaction formelle d'aldolisation dirigée du carbéniate de l'acroléine sur un aldéhyde,



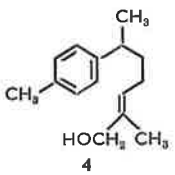
d'autre part, une transposition allylique stéréospécifique effectuée sur les β-hydroxy α-méthylène aldéhydes **1** et conduisant aux oléfines Z **2**.



Par réduction à l'aluminohydrure de lithium des aldéhydes **2**, on obtient l'alcool **3**.



Cette méthode est utilisée pour préparer le (±) E Nuciférol **4**.

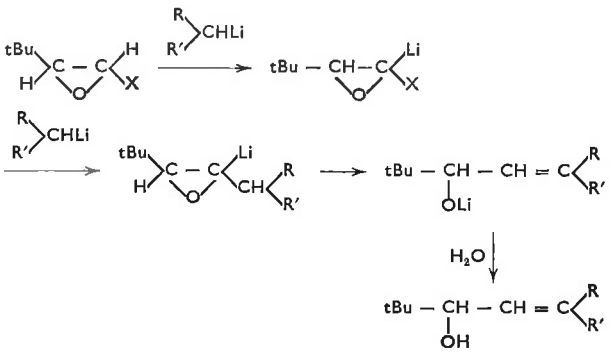


(Laboratoire de chimie organique de synthèse, Université Paris VI)

14. *Mise en évidence d'un époxyde lithié à caractère carbénoïde,*
par Mlle H. Molines et M. C. Wakselman

Dans les solvants peu basiques, les halogéno-1 tertiobutyl-2 époxydes conduisent, par action des organolithiens, à des alcools allyliques, Un époxyde lithié

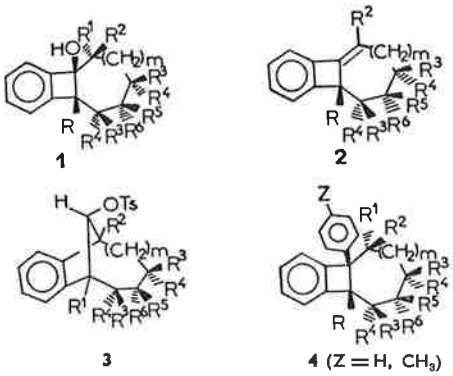
intermédiaire, présentant un caractère carbénoïde, a été mis en évidence par deutériation et acylation.



(C.N.R.S., CERCOA, 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais)

15. *Réactivité des tricyclo[6,n,0,0²,⁷]triènes-2,4,6 ols-1 en milieu acide,*
par MM. M. S. Mourad et P. Caubère

Divers alcools benzocyclobuténiques **1** soumis à l'action de l'acide paratoluène sulfonique (A.P.T.S.) dans le benzène ou le toluène à reflux conduisent, suivant les cas, aux produits **2**, **3** et **4**.

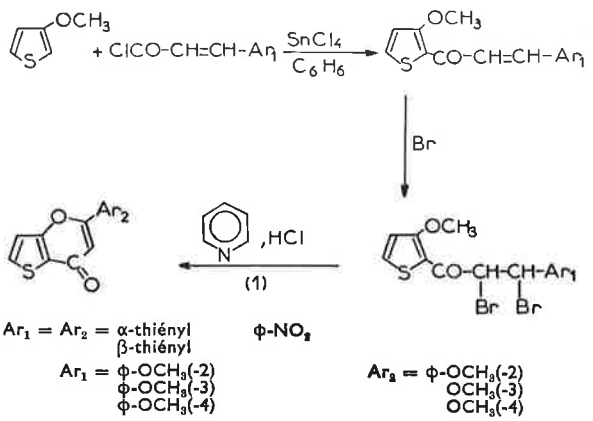


Les mécanismes intervenant au cours de l'action d'un acide sur ce type d'alcool, seront discutés.
L'application de ces réactions à quelques alcools polycycliques sera décrite.

(Laboratoire de chimie organique I, Université de Nancy I, Case Officielle 140, 54037 Nancy Cédex)

16. *Synthèse de composés de type « chromones » en série thiophénique,*
par MM. G. Henrio, J. Morel, P. Pastour

En série benzénique de nombreux travaux ont eu pour objet la synthèse de flavones, facilités par le fait que le groupement « hydroxy » est stable.
En série hétérocyclique, les équivalents de l'aldéhyde salicylique est de l'orthohydroxy acétophénone ont des propriétés chimiques différentes de celles de leurs homologues benzéniques, aussi nous avons dû choisir le schéma réactionnel suivant :



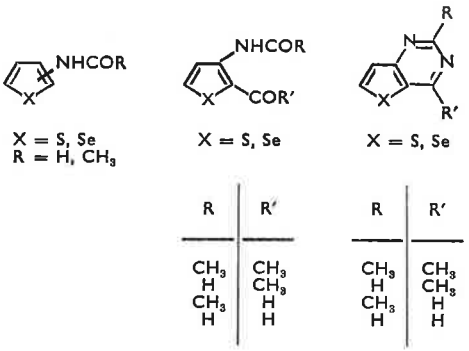
Une généralisation de cette méthode est la synthèse de composés du type « xanthone ».
Nous avons également étendu ces réactions à la synthèse des thiéno[-3,2-*b*]thio-1aryl-2 pyrannone-4 [avec Ar = Φ, ΦNO₂ (3), Φ OH (4)]

(1) R. Royer, P. Demerseman, G. Colin et A. Cheutin, *Bull. Soc. Chim.*, 1968, p. 4090.

(Laboratoire de chimie organique des hétérocycles, U.E.R. Sciences, 76130 Mont Saint-Aignan)

17. *Synthèses de sélénolo- et thiéno-[3,2-d] pyrimidines,*
par MM. G. Ah-Kow, C. Paulmier et P. Pastour

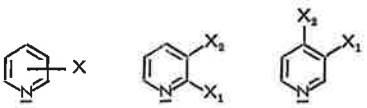
Les acétamido- et formamido- thiophènes et sélénophènes ont été synthétisés. Différentes voies d'accès sont envisagées.
Les dérivés de substitution en position 3 sont acylés et formylés exclusivement en 2. Les composés **2** traités par l'ammoniac en présence de formiate d'ammonium conduisent à la formation du cycle pyrimidinique. La thiéno-[3,2-*d*] pyrimidine a déjà été préparée à partir d'autres dérivés du thiophène (M. Robba, J. M. Lecomte et M. Cugnon de Sevricourt, *Bull. Soc. Chim.*, 1970, p. 3630).
Le processus utilisé ne comporte que trois étapes et le rendement global est voisin de 40 %.



(Laboratoire des hétérocycles, U.E.R Sciences, 76130 Mont Saint Aignan)

18. *Réactions du butyllithium avec des halogénopyridines,*
par MM. Mallet, F. Marsais, G. Queguiner et P. Pastour.

Nous avons étudié les réactions du butyllithium avec des mono halogéno pyridines et des dihalogéno pyridines substituées en ortho.

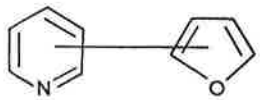


Les organolithiens formés soit par métallation soit par échange halogène-métal sont identifiés par réaction avec quelques réactifs électrophiles (cétones, brome, chlorotriméthylsilane, eau lourde, etc...). Ces réactions présentent un intérêt pour la synthèse de nouveaux dérivés pyridiniques.
Nous proposons quelques mécanismes pour interpréter ces résultats expérimentaux.

(Laboratoire de chimie organique de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen et de l'Institut Scientifique de Haute-Normandie, 76 Mont Saint Aignan)

19. *Synthèse et étude de pyridyl-furannes,*
par MM. P. Ribéreau, G. Nevers, G. Queguiner et P. Pastour

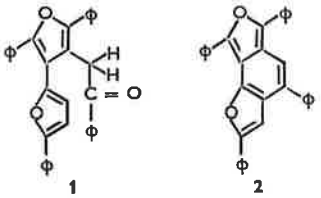
Nous décrivons la synthèse de cinq pyridyl-furannes. Quelques-unes de leurs propriétés sont envisagées.



(Laboratoire de chimie organique, Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen et Institut Scientifique de Haute-Normandie, 76 Mont Saint Aignan)

20. *Nouveau type de cycloaddition donnant accès à un furoisobenzofuranne,*
par MM. G. Freslon et Y. Lepage

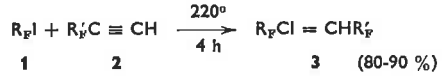
Le dibenzoyl-1,4 butadiène-1,3 donne avec le transdibenzoyléthylène, une réaction de cycloaddition avec participation d'un benzoyle conduisant à un composé bifurylique **1**.
Ce dernier se cyclise très facilement en un furoisobenzofuranne **2** (le premier de sa série) dont la structure a été démontrée par synthèse.
Quelques propriétés de ces composés ont été étudiées.



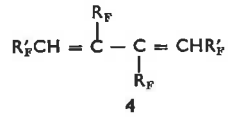
(Laboratoire de chimie organique A, U.E.R. des Sciences Exactes et Naturelles, 123, rue Albert Thomas, 87 Limoges)

21. *Bis (perfluoroalkyl)-1,2 iodo éthènes : préparation et duplication en tétrakis (perfluoroalkyl) 1,2,3,4 butadiènes-1,3, par action du cuivre,*
par MM. M. Le Blanc, G. Santini, F. Jeanneaux et A. Cambon

Les bis (perfluoroalkyl)1,2 iodo éthènes **3** ont été préparés par addition thermique des iodo-1 perfluoro alcanes **1** sur des perfluoroalkyl éthynes **2** selon :



Les composés de type **3** réagissent avec le cuivre pour conduire aux tétrakis (perfluoroalkyl)-1,2,3,4 butadiènes-1,3 (4)

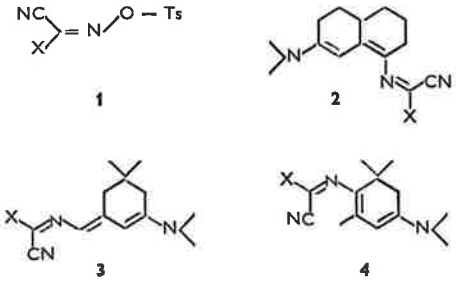


Leur structure sera discutée. Ces composés présentent des propriétés physiques intéressantes comme transporteurs de gaz dissous.

(Département de chimie, I.M.S.P. Parc Valrose, 06034 Nice Cédex)

22. *Synthèse et structure de système aza-2 triéniques,*
par MM. A. Christen et J. P. Fleury

L'action des dérivés isonitrosomaloniques p. toluène sulfonylés **1** sur les dièneamines conduit essentiellement à une attaque de la position δ et à la formation de systèmes aza-2 triéniques. Ainsi les morpholino et pyrrolidino dièneamines de la $\Delta^{1,8a}$ octalone-2 conduisent aux azatriènes **2**, celles de l'isophorone aux azatriènes **3** et **4**. Ces composés sont colorés (λ_{max} compris entre 530 et 570 nm, coefficient d'extinction ε voisin de 10^5). Leur structure (substitution en δ de la dièneamine de départ, configuration *cis-trans-s-trans* pour les dérivés **2**, *trans-trans-s-trans* pour les dérivés **3** et *trans-trans-s-cis* pour les dérivés **4**) est établie sur la base des données spectrales (RMN, IR et UV).



(Ts = p-CH_3 — C_6H_4 — SO_2 —, X = CN, COOR, >N — = morpholino, pyrrolidino.)

(École Supérieure de Chimie, Laboratoire de chimie organique générale, 3, rue A. Werner, 68093 Mulhouse Cédex)

23. *Étude de la résistance de bactéries appelées « Moraxella » aux antibiotiques aminosidiques,*
par M. F. Le Goffic et Mlle A. Martel

Des bactéries appelées Moraxella et isolées en milieu hospitalier ont acquis une résistance importante à la kanamycine, au BBK 8 et à la tobramycine. Le mécanisme de cette résistance sera étudié. Les méthodes utilisées pour purifier et caractériser l'enzyme responsable de cette inactivation seront décrites, la structure des produits inactivés sera également précisée.

(Laboratoire de chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cédex 05)

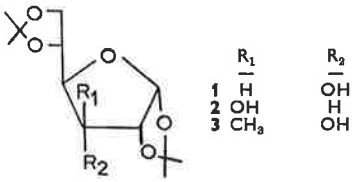
24. *Problèmes posés par la chromatographie d'affinité des β-lactamases,*
par MM. R. Labia, F. Le Goffic et Mme J. Andrillon

La chromatographie d'affinité est une technique de choix dans la purification des enzymes. Les β-lactamases, qui sont les enzymes qui hydrolysent les pénicillines et céphalosporines, peuvent également être purifiées par cette technique. Cependant devant la grande variété des lactamases produites par les bactéries résistantes à ces antibiotiques, il n'est pas possible d'avoir de colonne d'affinité utilisable pour toutes les enzymes.
L'influence de la nature de l'inhibiteur fixé sur la colonne sera discutée.

(Laboratoire de chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cédex 05)

25. *Observations sur l'induction asymétrique par des alcoolates au cours d'une condensation d'un Grignard sur une cétone,*
par MM. J. C. Ziegler et B. Gross

On étudie l'induction asymétrique obtenue lors de la condensation des organomagnésiens CH_3MgX (X = Cl, Br, I, CH_3), préalablement traités par un défaut de furannoses (**1**, **2**, **3**) ne portant qu'un seul hydroxyle libre, avec la phénylcyclohexylcétone.



L'induction asymétrique, peu sensible à la concentration, à la température et à la durée de l'addition, peut s'élever

jusqu'à 65 %. La nature du solvant n'est pas sans influence et, surtout, l'on peut obtenir l'un ou l'autre des deux énantiomères) en fonction de la nature de X [(R) — (+) si X = Br et (S) — (—) si X = CH_3]. Ces résultats impliquent certaines conséquences générales sur le mécanisme de l'addition des organomagnésiens sur les cétones.

(Université de Nancy I, Laboratoire de chimie organique III, Case Officielle 140, 54038 Nancy Cédex)

26. *Labilité de la liaison platine-oléfine dans des complexes du type trans-[$PtCl_2$(oléfine)(pyridine)], par MM. D. Mansuy, J. C. Chottard et J. F. Bartoli*

La réaction de substitution de l'oléfine coordinée, dans des complexes du type *trans*-[$PtCl_2$(oléfine) (pyridine)], par une pyridine, a été étudiée. La vitesse de cette réaction diminue avec l'accroissement de l'encombrement stérique des pyridines utilisées : pyridine, γ picoline > quinoléine $\gg$ lutidines-2,4 et 2,6 ; collidine. Nous avons montré que, dans tous les cas où il se forme, le nouveau complexe dipyridinique obtenu a la structure *trans*. Nous comparerons divers mécanismes permettant d'interpréter sa formation.

(Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cédex 05)

27. *Empoisonnement sélectif de catalyseurs métalliques, par M. J. Barbier, Mme G. Leclercq et M. R. Maurel*

On a mesuré l'activité de divers catalyseurs Pt-alumine pour les réactions d'hydrogénation du benzène, d'hydrogénolyse du cyclopentane en *n*-pentane et d'échange du benzène avec le deutérium. La première réaction se produit sur toute la surface du métal (réaction dite facile). Les deux autres se font sur des sites spéciaux (réactions dites « exigeantes ») et ces sites sont différents pour chacune des deux réactions. On a traité ces catalyseurs par SO_4^{--}, H_2S, SO_2 et le S élémentaire. Alors que les trois premiers poisons ralentissent de la même façon les trois réactions, le S élémentaire agit peu sur la vitesse d'échange et diminue très fortement l'hydrogénolyse. Le soufre est donc un poison sélectif qui s'adsorbe préférentiellement sur les sites actifs responsables de l'hydrogénolyse. On a étudié une série d'autres poisons organiques ou minéraux : la plupart d'entre eux sont non sélectifs. Certains agissent comme le soufre. D'autres s'adsorbent au contraire sélectivement sur les sites catalytiques responsables de l'échange.

(Laboratoire de catalyse organique, E.R.A. au C.N.R.S., Université de Poitiers)

28. *Recherches sur l'aminocraquage des cétones et imines à longue chaîne, par MM. J. Giraud et B. Blouri*

En phase gazeuse et en présence de catalyseurs bifonctionnels à base d'oxyde de chrome sur alumine ou silice, l'aminocraquage des cétones, telles que l'heptanone-2, en présence de l'ammoniac fournit, entre 440-480°, de l'acétonitrile, du capronitrile et des mélanges d'oléfines. Dans ces conditions opératoires, les cétones de masses moléculaires plus élevées, telles que l'hexadécanone-4 ou la triodécanone-7, aboutissent surtout aux produits lourds de polycondensation. L'aminocraquage thermique de ces dernières cétones, en phase liquide, donne également des mélanges riches en nitriles, tandis que par voie catalytique, on observe un important craquage non sélectif de la chaîne hydrocarbonée. Le craquage purement thermique, en présence d'ammoniac, d'imines substituées, telle que le N-isopropyl imino-2 heptane, ou non substituées, telle que l'imino-2 heptane, est plus sélectif que le craquage en présence des catalyseurs bifonctionnels. Discussion des résultats.

(Centre d'études et de recherches de chimie organique appliquée, C.N.R.S., 2 à 8 rue Henry-Dunant, 94320 Thiais)

29. *Some applications of highly basic media, par J. R. Jones.*

Highly basic media may be employed to dramatically increase the rates of many chemical reactions and in this way provide a means of studying :
a) Rate-equilibria correlations.
b) Kinetic hydrogen isotope effects.
c) The acidities of very weak acids.

(University of Surrey)

Division de chimie physique et chimie minérale

Conférence

A chemistry of high oxidation states ; salts of rare gas cations, O_2^+ and $C_6F_6^+$. par M. Neil Bartlett

Certain transition-metal hexafluorides (e.g. PtF_6 and RhF_6) spontaneously oxidize molecular oxygen and xenon at ordinary temperatures and pressures (e.g. $O_2 + PtF_2 \rightarrow O_2^+ PtF_6^-$). The unusual cations so produced (e.g. O_2^+ and XeF^+) can also be stabilized by non-transition element hexafluorospecies such as AsF_6^- and SbF_6^-. The O_2^+, XeF^+ and KrF^+ salts are also powerful oxidizers and examples of their utility in generating other unusually high oxidation state species will be discussed. A particular example is the high yield synthesis of $C_6F_6^+$ salts : $O_2^+AsF_6^- + C_6F_6 \rightarrow C_6F_6^+AsF_6^- + O_2$.

Communications

1. *Complexes penta et tétracoordinés du bromure de cobalt II (d^7) avec la triméthylphosphine, par MM. M. Zinoune, Mme M. Dartiguenave et M. Y. Dartiguenave*

Deux nouveaux complexes métalliques : $Co^{II}Br_2\{P(CH_3)_3\}_2$ tétracoordiné et $Co^{II}Br_2\{P(CH_3)_3\}_3$ pentacoordiné ont été synthétisés et caractérisés. Ce sont des complexes moléculaires. Ils sont très labiles et facilement décomposés par les solvants organiques.
Leurs spectres électroniques ont été déterminés de 5 000 à 50 000 cm^{-1} à l'état solide et en solution, à température ordinaire et à basse température. L'attribution des différentes transitions électroniques et vibrationnelles nous permettent de montrer que $CoBr_2\{P(CH_3)_3\}_2$ possède la stéréochimie du pseudo tétraèdre tandis que $CoBr_2\{P(CH_3)_3\}_3$ présente celle d'une *cis*-bipyramide trigonale comme le complexe analogue du nickel II.

(Laboratoire de chimie minérale physique, Institut de Chimie, 1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg)

2. *Les peroxocomposés du tantale, par MM. J. Y. Calves et J. E. Guerchais*

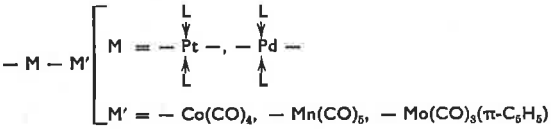
L'instabilité des espèces heptacoordinées est souvent due à des répulsions coordinat-coordinat importantes, à des liaisons faibles et à une énergie de stabilisation par le champ cristallin insuffisante. Cependant le coordinat peroxo est lié à des éléments de transition de telle manière à obtenir cette coordinence. En solution on a généralement des phénomènes d'échange bien qu'à l'état solide on observe soit une forme bipyramidale pentagonale (*a*), soit un octaèdre avec un coordinat sur une face (*b*), soit un prisme

trigonal additionné d'un coordinat sur une face rectangulaire (*c*) ou un prisme à bases carrée et triangulaire (*d*).
Si les barrières d'énergie conformationnelle sont relativement petites pour passer d'une géométrie à l'autre, aucun phénomène d'échange n'a été détecté en solution avec les peroxotantalates. Une rigidité stéréochimique est en accord avec la proposition de R. J. Gillepsie qui considère un complexe $\{M(O-O)_4\}^{n-}$ sous la forme d'un pseudotétraèdre aplati. Dans les composés que nous décrirons qui ne comptent qu'un seul groupement O_2^{2-}, on aurait alors un comportement analogue à un pseudo-octaèdre bien que les études spectroscopiques montrent l'existence de deux liaisons entre le métal et O_2^{2-}. Pour les ions $\{Ta(O-O)F_4(OH_2)\}^-$ et $\{Ta(O-O)F_5\}^{2-}$, les spectres R.M.N. (^{19}F) sont en faveur d'une symétrie C_{2v} suivant (*c*) déformé. Pour les anions $\{Ta(O-O)F_3(AB)\}^-$ (AB groupe chélatant), (*a*) est plus approprié. Bien que le mécanisme de passage (*c*) — (*a*) ne soit pas démontré, on s'aperçoit qu'une simple torsion du groupement $M(O_2)$ permettrait de l'expliquer.

(Laboratoire de chimie minérale, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest-Cédex)

3. *Complexes linéaires de l'or (I) à liaisons métal-métal, par MM. P. Braunstein et J. Dehand*

Notre étude (1) des composés des complexes de coordination à liaisons métal-métal linéaires entre le palladium (II) ou le platine (II) (M) et un autre métal de transition (M') nous a conduit à des enchaînements triatomiques linéaires du type



Nous avons étendu cette étude au cas où M représente Au(I), ce qui conduit à des sels du type $(C_2H_5)_4N^+$ $(M'-Au-M')^-$.
On obtient ces dérivés par action des anions carbonylmétallates sur les halogénures d'Au(I) (2) $(X-Au-X)^-$ en solution dans le tétrahydrofuranne à — 79 °C.
L'étude infra-rouge de ces complexes dans la région $\nu(CO)$ entre 1 800 et 2 000 cm^{-1} et $\nu(M-M')$ entre 170 et 200 cm^{-1}, se révèle intéressante par la comparaison qu'elle permet avec les résultats obtenus sur les complexes d^8 précités du Pt(II) et du Pd(II) ainsi que du Hg(II), complexes d^{10} isoélectroniques de ceux de l'Au(I) nouvellement préparés.
Nous discuterons de la variation des fréquences de vibration asymétrique métal-métal en fonction du degré d'oxydation et de l'indice de coordination du métal central pour chacun des anions carbonyl-métallates utilisés.

(1) P. Braunstein et J. Dehand, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1972, p. 164.
(2) P. Braunstein et R. J. H. Clark, *J.C.S. Dalton*, 1973, p. 1845.

(Laboratoire de chimie de coordination du L.A. 134, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal 67000 Strasbourg)

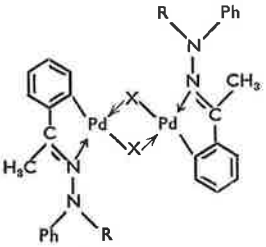
4. *Étude en solution aqueuse des complexes cuivriques hydroxylés d'amines pyridiniques, par MM. Y. Couturier et C. Petitfaux*

En plus des complexes du type CuA_n^{2+} existants en milieu acide et neutre, la 2-aminométhylpyridine et la 2-(2-aminoéthyl) pyridine (A sous la forme neutre) forment en milieu alcalin plusieurs complexes cuivriques hydroxylés solubles. Leur composition et leur degré de condensation en ion métallique varient à la fois avec le pH et l'excès de complexant introduit. Les différentes espèces mises en évidence par protométrie, spectrophotométrie d'absorption et polarographie sont $CuA_m(OH)_p^{(2-p)+}$ avec *m* et *p* égaux à 1 ou 2 ainsi que $Cu_2A_2(OH)_2^{2+}$. Leurs constantes de formation sont comparées à celles des complexes analogues formés par d'autres complexants pyridiniques ou linéaires.

(Laboratoire de chimie de coordination, Faculté des Sciences de Reims, BP 347, 51062 Reims Cédex)

5. *Étude spectroscopique de nouveaux dérivés cyclopalladés, par MM. J. Dehand, M. Pfeffer et M. Zinsius*

Nous décrivons une méthode de synthèse originale des composés cyclopalladés « dimères » :



R = Ph, Me, H
X = Cl, Br, I

Par action de différents coordinats nucléophiles (pyridine, phosphines, bidentates, halogénures...) nous avons préparé divers types de composés « monomères » : neutres, anioniques, cationiques où la liaison $Pd^{\sigma}-C$ est maintenue. Nous présentons une étude infra-rouge et R.M.N. du proton des différents composés. Dans le cas où R = H, il nous est possible de corréler la fréquence de la vibration γ_{N-H} au déplacement chimique du proton lié à l'azote.

(Laboratoire de chimie de coordination du L.A. 134, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal 67000 Strasbourg)

5 bis. *Étude systématique de l'oxydation photocatalytique des alcanes. Corrélations entre la structure et la réactivité. Schéma réactionnel,*

par MM. N. Djeghri, M. Formenti, F. Juillet et S. J. Teichner.

L'oxydation photocatalytique de seize alcanes est effectuée dans un réacteur dynamique différentiel, à la température ambiante, en présence d'un bioxyde de titane soumis à un rayonnement ultraviolet.
Dans ce travail, il est montré que la structure d'un alcane influe sur sa réactivité, les molécules possédant un ou plusieurs atomes de carbone tertiaires étant les plus réactives. De même, la sélectivité en produits d'oxydation partielle (cétones essentiellement) varie selon la structure de l'alcane. Les réactivités des différents atomes de carbone au sein d'une même molécule se classent comme suit :

$$C_{tertiaire} > C_{quaternaire} > C_{secondaire} > C_{primaire}$$

Un schéma réactionnel est proposé où des alcools sont les premiers produits formés.

(Institut de Recherches sur la catalyse, 69100 Villeurbanne, et Université Claude-Bernard, Lyon)

6. *Sur l'adsorption du CO_2 sur des adsorbants microporeux. Comparaison à l'adsorption de SO_2, par M. K. Tomków, Mmes T. Siemieniewska et A. Baldyga * MM. H. Guérin, Y. Grillet et Mlle M. François ***

La théorie B.E.T. utilise, pour l'évaluation des aires de surface des solides poreux, un domaine de pression relative

où l'adsorption multimoléculaire ne permet pas de l'appliquer au cas d'absorbants microporeux (rayon des pores inférieur à 15 Å). C'est pourquoi Dubinin, étudiant la texture de charbons actifs, préconise de substituer à l'ancien concept d'adsorption multicouche (B.E.T.) celui d'adsorption volumique, faisant intervenir les deux grandeurs caractéristiques fondamentales : volume W_0 des micropores et masse volumique de la phase adsorbée en remplacement de : surface spécifique et encombrement superficiel moléculaire. Ainsi, l'analyse des isothermes d'adsorption de gaz, au moyen de l'équation de Dubinin-Radushkevich-Polanyi, conduit, pour un même solide microporeux, à une valeur unique de W_0.
Cependant, l'adsorption de CO_2 entre 273 et 298 K, telle que la conçoivent Lamond, Marsh et Siemieniewska, fournit parfois des valeurs de W_0 différentes de celles obtenues avec d'autres adsorbats, comme SO_2 par exemple. Pour expliquer ce phénomène, Toda, Yuki et Toyoda envisagent une variation de la densité du CO_2 en phase adsorbée résultant de la nature de l'adsorbant.
Nous montrons, quant à nous, que ces résultats anormaux s'expliquent aisément en admettant que CO_2, contrairement aux autres adsorbats, présente la particularité de s'adsorber superficiellement en formant une monocouche sur la paroi des micropores.
Le dioxyde de carbone serait un adsorbat spécifique, permettant, dans certains cas, d'évaluer l'aire de surface d'un adsorbant microporeux. L'étude comparée des adsorptions de CO_2 (ad. superficielle) et de SO_2 (ad. volumique) peut donc être une méthode pour mettre en évidence la distribution poreuse d'un adsorbant microporeux.

*(*Instytut Chemi I Technologii Nafty I Wegla Politechniki Wroclawskiej, Wroclaw, Pologne et **Laboratoire de chimie des gaz et des combustibles, Bâtiment 414, Université Paris XI, 91405 Orsay, France)*

7. *Traitement numérique de la réduction d'un oxyde poreux, par MM. Le Corre et J. Foct*

La méthode proposée est destinée à rendre compte numériquement de la réduction d'un milieu poreux d'oxyde par un gaz.
Dans une approche simplifiée, dont les conséquences sont cependant susceptibles d'être confrontées aux résultats expérimentaux, la réduction déterminée par deux termes : un coefficient de diffusion P qui caractérise les transferts gazeux et un terme de réactivité chimique R. Le traitement numérique sur ordinateur permet de s'affranchir de l'hypothèse du régime permanent et autorise l'étude de phénomènes transitoires ; ce qui a pour principal avantage de supprimer des conditions aux limites délicates à préciser. Il est possible en outre de traiter des cas de réduction à contre courant de type industriel.
Les calculs sont appliqués à la réduction d'oxydes de fer par des mélanges gazeux réducteurs et les résultats confrontés aux observations micrographiques du front de réduction.

8. *La réaction du tantale avec le disulfure de carbone gazeux. Étude cinétique de la formation d'un sulfocarbure nouveau, par MM. A. Galerie, M. Caillet et J. Besson*

Parmi les différentes réactions entre les métaux et le disulfure de carbone gazeux, celle relative au tantale a particulièrement retenu notre attention. Elle nous a, en effet, permis d'obtenir un composé nouveau auquel nous avons attribué la formule $Ta_3C_2S_4$ et une maille orthorhombique. L'étude cinétique de la réaction :

$$3\ Ta + 2\ CS_2 \rightarrow Ta_3C_2S_4$$

a été suivie par thermogravimétrie entre 800 et 1 085 °C. Les courbes cinétiques $\Delta m = f(t)$ obtenues comportent deux parties : le premier stade de type parabolique est suivi d'un stade linéaire qui se poursuit, dans le cas général, jusqu'à la fin de nos expériences (20 heures).
L'ensemble ne peut cependant pas être assimilé à une courbe du type classique « paralinéaire » car la constante de vitesse de la loi linéaire est trop faible. L'influence de la pression du gaz sur les constantes de vitesses de ces deux stades a été étudiée dans le domaine 10-250 Torrs.
Dans quelques cas particuliers à température élevée, on note de brusques accélérations dont on peut rendre compte étant donné la morphologie et le facteur de recouvrement important du produit. Un essai d'interprétation est proposé.

(École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, Laboratoire d'adsorption et réaction de gaz sur solides E.R.A n° 368, Domaine Universitaire, 38401 Saint Martin d'Hères)

9. *Cinétique de corrosion du titane et de l'alliage de titane TA6V4 par la vapeur d'eau, par Mlle Motte, MM. C. Coddet, M. Azzopardi, P. Sarrazin et J. Besson*

La cinétique d'oxydation de l'alliage TA6V4 a été étudiée entre 650 °C et 950 °C pour des pressions comprises entre 1 et 15 Torrs. Les lois cinétiques sont différentes de celles obtenues avec l'oxygène. De plus, les résultats enregistrés mettent en évidence une différence de comportement de l'alliage et du titane.
Les examens micrographiques de la surface des échantillons ont permis d'observer aux basses températures ($T < 800$ °C) la croissance de trichites.
D'autre part, l'étude de la répartition des éléments à la sonde de Castaing a révélé aux basses températures ($T < 750$ °C) une répartition homogène de l'aluminium dans la couche oxydée. Par contre, aux températures plus élevées ($T > 800$ °C) cette couche se compose de deux sous-couches d'oxyde de titane séparées par une couche d'alumine.
Les études en cours tentent d'élucider les mécanismes de formation des trichites.

(Laboratoire d'adsorption et réaction de gaz sur solides, E.R.A. n° 368, École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, Domaine Universitaire, BP 44, 38401 Saint Martin d'Hères)

10. *Étude cinétique de l'action du chlore sur le niobium, par MM. A. Souchon, M. Soustelle et R. Lalauze*

La chloruration du niobium qui se caractérise par une volatilisation des produits formés a pu être étudiée du point de vue cinétique par une méthode microcalorimétrique.
Les résultats expérimentaux montrent que le pentachlorure de niobium formé au cours de la réaction, se volatilise instantanément, et que la vitesse linéaire du processus suit une loi en $\sqrt{P_{Cl_2}}$.
Un modèle théorique est proposé ; il permet d'envisager l'adsorption du chlore sur le niobium comme processus limitant de la réaction.

(Groupe de chimie physique des solides, Centre de chimie, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 158 bis Cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne Cédex)

11. *Interdépendance de la conductivité électrique et de l'activité catalytique du bioxyde de titane (anatase) au cours de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone, par M. J. M. Herrmann*

En utilisant une cellule de conductivité électrique, conçue pour fonctionner en réacteur dynamique différentiel, il est possible de suivre simultanément les variations de la conductivité électrique de TiO_2 et celles de la vitesse de la réaction d'oxydation de CO en fonction des pressions partielles des réactifs (CO et O_2) et de la température

(420-480 °C). A l'état stationnaire, il a été mis en évidence une relation entre la conductivité électrique σ de l'anatase et la vitesse v de la réaction catalytique d'oxydation :

$$\sigma . P_{O_2}^{1/2} = k . v^{1/2}$$

A partir des résultats obtenus, un mécanisme réactionnel est proposé, mettant en cause l'espèce O^-_{ads} qui intervient à la fois comme espèce réactive et comme porteur de charge superficiel.

(Institut de Recherches sur la Catalyse, 39, boulevard du 11 Novembre 1918, 69100 Villeurbanne)

11 bis. *Comportement du carbonitrure de zirconium en atmosphère oxydante,*
par MM. H. F. Ayedi, M. Caillet et J. Besson

Nous présentons la cinétique d'oxydation, en atmosphère d'oxygène ou de vapeur d'eau, d'un revêtement de carbonitrure de zirconium sur zirconium. Le revêtement (épaisseur voisine de 8 microns) est obtenu par action du cyanure d'hydrogène gazeux sur le métal vers 1 100 °C. La composition du carbonitrure obtenu correspond sensiblement à la stoechiométrie $ZrC_{0,5}N_{0,5}$.
Avec l'oxygène. Entre 450 °C et 600 °C les courbes cinétiques comprennent deux parties :
a) un premier stade linéaire dont la validité cesse pour un degré d'avancement sensiblement constant; aux températures les plus basses (450 °C) ce degré n'est pas atteint au bout de 20 heures et par conséquent ce premier stade linéaire est le seul observé.
b) un second stade linéaire correspondant à une constante de vitesse plus grande que celle relative au premier stade. La pression d'oxygène est sans influence notable dans le domaine étudié (50-400 Torrs).
L'analyse radiocristallographique ne met en évidence que la solution solide zirconium-oxygène durant le premier stade; au cours du second stade la zircone cristallisée apparaît.
Avec la vapeur d'eau. Le domaine de pression exploré ne s'étend que de 0,2 à 20 Torrs. Dans ce domaine les courbes cinétiques présentent des analogies avec les précédentes mais il est difficile d'y distinguer nettement les deux stades linéaires, leur allure étant plutôt sigmoïde. En outre, aux pressions de vapeur d'eau les plus faibles la variation de masse est pratiquement nulle pendant plusieurs heures. Une influence non négligeable de la pression de vapeur d'eau a pu être mise en évidence.
Un essai d'interprétation de ces résultats est formulé.

(École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, Laboratoire d'adsorption et réaction de gaz sur solides, E.R.A. n° 368, Domaine Universitaire, 38401 Saint Martin d'Hères)

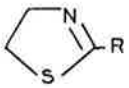
12. *Spectres électroniques et stéréochimies des complexes pentacoordinés du nickel II :*
NiI_2L_3 $L = P(CH_3)_3$, $As(CH_3)_3$ et $Sb(CH_3)_3$,
par MM. F. Ludmann, C. D'Hem, Mme M. Dartiguenave et M. Y. Dartiguenave

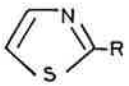
Jusqu'à présent les études effectuées sur les complexes pentacoordinés du nickel II ont mis en évidence l'importance :
1) des propriétés stériques ou chélatantes,
2) de la polarisabilité et du caractère π des ligands pour stabiliser la pentacoordination.
Notre but, en utilisant des ligands monodentés, est de montrer que le second facteur est largement prédominant. Nous avons préparé et caractérisé les trois complexes $NiI_2\{P(CH_3)_3\}_3$, $NiI_2\{As(CH_3)_3\}_3$ et $NiI_2\{Sb(CH_3)_3\}_3$, dont l'existence n'avait jamais été signalée dans la littérature. Nous avons utilisé la spectroscopie électronique à température variable, en milieu solvant organique (CH_2Cl_2, E.P.A.) et à l'état solide, couplée avec les mesures de susceptibilité magnétique, de conductibilité, de moment dipolaire etc... pour déterminer la structure moléculaire de ces complexes. Nous avons ainsi pu montrer que si $NiI_2\{P(CH_3)_3\}_3$ et $NiI_2\{As(CH_3)_3\}_3$ présentent la stéréochimie de la *cis* bipyramide trigonale, les deux atomes d'iode étant en position équatoriale, $NiI_2\{Sb(CH_3)_3\}_3$ possède la stéréochimie de la *trans*-bipyramide trigonale, les deux atomes d'iode étant en position axiale. Ces résultats seront discutés en fonction de la nature et des propriétés des ligands.

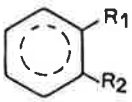
(Laboratoire de chimie minérale physique, Institut de Chimie, 1, rue Blaise Pascal, 67008 Strasbourg)

13. *Étude spectroscopique de complexes du Pt^{II} avec des hétérocycles à intérêt biologique,*
par M. J. Dehand et Mlle G. Jordanov

Dans le but d'étendre nos connaissances aux interactions de type thiazole — ion métallique, qui ont lieu dans de nombreux processus biologiques, nous avons préparé une série de molécules « modèle », à partir de Pt^{II} (d^8) et d'hétérocycles aromatiques à 5 ou 6 chaînons et à N et S donneurs. Selon leur nature, les conditions expérimentales et le pH de formation, l'hétérocycle se coordine par l'atome d'azote, de soufre ou se comporte comme un chelate et conduit à la formation de complexes moléculaires binucléaires ou mononucléaires *cis* ou *trans* ou de composés ioniques.
Les complexes synthétisés répondent aux formules suivantes : $\{PtLX_2\}_n$ $n = 1, 2$; PtL_2X_2; PtL_4X_2; $K_2PtL_2X_2$;

L = thiazolines,  R = NH_2, SH, CH_3

thiazoles :  R = NH_2, SH

aminothiols :  R_1 $R_1 = NH_2$; R_2 R_2 = SH, SCH_3

X = Cl, I.

L'étude vibrationnelle permet de préciser la stéréochimie des composés. Nous présentons ici leur étude infrarouge : en zone haute (4 000-400 cm^{-1}). Nous avons mis en évidence les bandes d'absorption sensibles à la coordination, en zone basse (400-50 cm^{-1}) ; nous proposons une attribution des bandes de vibration métal-halogène, métal-soufre et métal-azote.

(Laboratoire de chimie de coordination du LA 134, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg)

14. *Caractérisation d'alkoxo-complexes du titane (IV). Étude de leur comportement en milieu non alcoolique,*
par MM. J. Sala-Pala et J. E. Guerchais

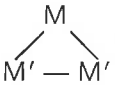
Les alkoxo-complexes des métaux de transition, et du titane (IV) plus particulièrement, jouent un rôle très important dans le domaine de la catalyse. Afin d'expliquer les mécanismes de réaction, une connaissance approfondie de la coordinence du cation métallique s'avère indispensable. Cette communication, dans laquelle nous rapportons les résultats relatifs au système Ti(IV) — NCS, constitue le premier volet d'une étude plus générale menée actuellement au laboratoire sur les alkoxothiocyanato-composés.
Plusieurs types de dérivés sont décrits :
Des complexes électrolytes de stoechiométrie $M_2\{Ti(NCS)_5(OR)\}$.
Des dérivés « di-alkoxo » $\{Ti(NCS)_2(OR)_2(AA)\}$ avec des coordinats neutres bidentés.

Des dérivés « mono-alkoxo » $\{Ti(NCS)_3(OR)L_2\}$ avec des coordinats neutres monodentés.
Des dérivés de type $\{Ti_2O(NCS)_2(BB)_4\}$ avec les ligands β-dicétonato.
L'utilisation de diverses méthodes physiques permet l'obtention de résultats intéressants sur la géométrie et la polymérisation de ces complexes. La stabilité de ces composés dans les solvants non alcooliques est également discutée ainsi que la nature et les propriétés des phases obtenues par recristallisation de ces alkoxo-dérivés dans de tels solvants.

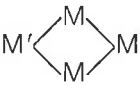
(Université de Bretagne Occidentale, Laboratoire de chimie minérale, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest-Cédex)

15. *Synthèse et caractérisation de composés polymétalliques,*
par MM. J. Dehand et J.-F. Nennig

Dans le but de former de nouveaux composés à liaison métal-métal nous avons fait réagir les anions carbonylmétallates $Co(CO)_4^-$, $(n\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3^-$, $Mn(CO)_5^-$, $(n\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2^-$, $Fe(CO)_3NO^-$, sur les substrats de types *cis* PtL_2Cl_2 ou $PtAACl_2$ où L est un ligand monodenté à atome d'azote, de phosphore donneur (pyridine, phosphine) et AA représente un ligand bidenté à atome d'azote, de phosphore ou d'arsenic donneur (diphos, diars, bipyridine, *o*-phénanthroline, éthylènediamine).
Suivant la nature du ligand coordiné au platine, nous pouvons distinguer plusieurs types de réaction. Quand L est ligand à atome d'azote donneur, on observe soit la formation de composés ioniques soit la réduction du Pt(II) en Pt métallique et libération des ligands. Quand L est un ligand à atome de phosphore ou arsenic donneur, les réactions conduisent à la formation de composés pouvant posséder des squelettes hétéronucléaires trimétalliques :



ou tétramétalliques :



De plus à côté de produits de substitution des métaux carbonyles par les ligands initialement fixés au platine (II), on note parfois la présence de clusters homonucléaires trimétalliques du platine.

(Laboratoire de chimie de coordination du L.A. 134, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg)

16. *Sur les produits de solvatation du tétrachlorure de titane et du chlorure ferrique par des ligands bifonctionnels contenant une fonction nitrile,*
par MM. J. J. Cubaynes, J. C. Daran et Y. Jeannin

Les nitriles dissolvent les halogénures covalents des métaux de transition. Ils agissent comme des bases de Lewis, en se coordinant au métal par le doublet libre de l'azote.
Si un ligand organique contient deux fonctions ayant toutes deux le caractère de base de Lewis, ou bien ce ligand agit comme un bidenté, ou bien il ne se fixe que par l'une de ces deux fonctions. Il devient alors possible de classer les pouvoirs donneurs des différentes bases. Les ligands considérés sont : le cyanoformiate d'éthyle, le succinonitrile et le diméthylaminoacétonitrile. Nous avons isolé, sous forme de monocristaux et étudié par diffraction de rayons X les composés de coordination que les deux premiers solvants forment avec le tétrachlorure de titane et celui que forme le troisième avec le chlorure ferrique.
Le complexe formé entre le tétrachlorure de titane et le cyanoformiate d'éthyle est un dimère ; deux atomes de titane sont liés par un double pont chlore. Chaque atome de métal est coordonné à cinq atomes de chlore, à l'atome d'azote du groupement nitrile et non à l'atome d'oxygène du groupement carbonyle. Ainsi le cyanoformiate d'éthyle est un ligand monodenté, et l'azote du groupement nitrile apparaît plus donneur que l'oxygène du groupement carbonyle.
Le composé obtenu avec le succinonitrile est un polymère. Le succinonitrile est en pont entre deux atomes de titane formant ainsi des chaînes...

$$NC(CH_2)_2NC — Ti — NC — (CH_2)_2 — NC...$$

En effet la stéréochimie de la molécule ne se prête pas à la géométrie d'un ligand bidenté. Cependant sa géométrie aurait pu lui permettre de se fixer par les doublets π des liaisons CN ; ceci n'a pas été observé dans ce cas particulier.
La réaction du chlorure ferrique et du diméthylaminoacétonitrile est plus complexe. Les cristaux obtenus sont construits avec des motifs constitués par un atome de fer environné octaédriquement par six groupements CN eux-mêmes reliés à six atomes de fer ; ces six atomes de fer, outre le groupement CN, sont liés chacun à deux atomes de chlore et deux molécules de diméthylaminoacétonitrile. Ainsi ce dernier est un ligand monodenté, et l'atome d'azote de la fonction amine apparaît plus donneur que l'atome d'azote de la fonction nitrile.

(Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire de chimie de coordination, B.P. n° 4142, 31030 Toulouse Cédex)

17. *Mécanisme de polymérisation du méthacrylate de méthyle dans les solvants aprotoniques. Nature des centres actifs,*
par MM. J. P. Pascault, J. Kawak, J. Golé et Q. T. Pham

Nous avons polymérisé le méthacrylate de méthyle dans différents solvants : dioxanne, tétrahydropyranne, tétrahydrofuranne, glyme 4, hexaméthylphosphotriamide à des températures comprises entre + 70, — 75 °C. La polymérisation est amorcée par les fluorényl-Li^+, Na^+, K^+.
L'étude R.M.N. des polymères permet de tracer les courbes d'Arrhénius $\mathrm{Ln}\,\frac{I}{S} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ et d'obtenir les valeurs thermodynamiques ΔS_S^I et ΔH_S^I. Parallèlement les rendements, masses moléculaires et polydispersité sont mesurés.
Le pourcentage de syndiotacticité augmente avec la température mais aussi avec le cation ($Li^+ > Na^+ > K^+$).
Il est proposé un mécanisme faisant intervenir une double coordinence de la fin de chaîne (carbanion et C = O des M.A.M. voisins) avec le métal, dans les solvants dioxanne, tétrahydropyranne, tétrahydrofuranne. Une solvatation extérieure n'est pas à exclure, surtout avec Li^+. Le métal a une influence prépondérante.
Cette coordinence fin de chaîne-métal est détruite par l'introduction de glyme et d'hexaméthylphosphotriamide. La variation de la tacticité en fonction de la température devient indépendante du cation. L'étude des triades permet de différencier ces solvants des précédents.
L'étude de la stéréospécificité de la réaction nous permet de mieux connaître la nature des centres actifs.

(Institut National des Sciences Appliquées, Laboratoire de chimie macromoléculaire, 20, avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne)

18. *Comportement électrochimique de solutions colloïdales de noir de carbone oxyde,*
par MM. R. Pradel-Goutille et F Lancelot

Des particules de noir de carbone dans une suspension aqueuse ont été rendues hydrophiles par action superficielle ménagée à l'aide d'ozone. Une telle oxydation n'entraîne aucune modification fondamentale sur la dimension des particules et sur leur structure interne. La purification a été faite par un lavage en continu sur membrane ultrafiltrante à pores de 100 Å environ. Le critère de fin de purification étant l'obtention d'un ultrafiltrat de conductivité équivalente à celle de l'eau distillée utilisée.

Les solutions colloïdales ainsi obtenues ont un comportement électrochimique qui permet un dosage « acide-base » rapide et la détermination d'une « acidité totale ». La mesure des mobilités électrophorétiques est en cours, ainsi que la mise au point d'un modèle théorique prenant en compte le maximum de phénomènes.

(Groupe de chimie physique des solutions, Centre de chimie, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 158 bis Cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne Cédex)

19. *Influence du pH de préparation sur les propriétés catalytiques des phosphates de calcium-nickel,*
*par MM. J. P. Bourgeois * et M. Lenzi ***

L'activité catalytique déshydrogénante des orthophosphates de calcium-nickel obtenus par coprécipitation de chlorures de calcium et de nickel par l'orthophosphate d'ammonium doit être attribuée à la présence de sites structuraux qui se développent après traitement thermique. Le degré de la substitution Ni^{2+} — Ca^{2+} conditionne le nombre et la force des sites actifs et à la limite de cette substitution correspond le rendement catalytique maximal.
Le pH de coprécipitation (pH_c) est l'un des paramètres fondamentaux qui influencent l'action catalytique. On montre en effet qu'à un pH_c donné correspond un optimum catalytique pour une valeur du degré de substitution bien déterminée.
Plus pH_c est bas, plus la limite de substitution est rapidement atteinte. L'interprétation de ce phénomène résulte de l'apparition progressive lorsque pH_c devient inférieur à 8,0 d'une phase pyrophosphate de calcium à haute température.

*(*Laboratoire de chimie, École des Mines de Paris, 60, boulevard Saint-Michel, 75272 Paris Cédex 06 et **École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, 118, route de Narbonne, 31 Toulouse)*

20. *Structure de la zone frontière dans l'électrophorèse d'un acide fort,*
par M.M. H. Londiche et F. Lancelot

Lors de l'électrophorèse à courant constant d'un acide fort dans un tube en U il se forme une frontière stable qui se déplace par translation avec une vitesse constante. Cette frontière sépare la zone acide de concentration constante, sauf au voisinage de l'anode, d'une couche d'eau cathodique d'épaisseur croissante. Dans le cas de solutions diluées maintenues à une température constante, le profil de concentration de l'acide le long du tube au niveau de la zone frontière, à un instant donné, est calculé à l'aide des équations traduisant les phénomènes d'électromigration et de diffusion. La vérification expérimentale est réalisée par mesure in situ de la concentration en acide de la solution au moyen d'une méthode optique (spectrophotométrie d'absorption).
Plusieurs expériences conduites sur l'acide picrique (1.10^{-4} à 2.10^{-3} mole/l), avec des champs électriques, dans la colonne acide, de l'ordre du volt par centimètre, ont montré qu'il y a un bon accord entre les prévisions théoriques et les résultats expérimentaux.
Ces résultats s'étendent naturellement au cas des bases fortes.

(Groupe de chimie physique des solutions, Centre de chimie, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 158 bis Cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne Cédex)

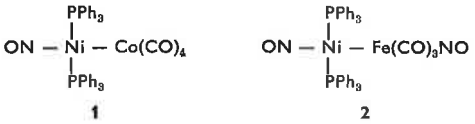
20*bis*. *Application de la méthode chromatographique « pulsée » à l'étude de la texture des catalyseurs à l'argent déposé sur Cab-o-sil,*
par MM. M. Jarjoui, P. C. Gravelle et S. J. Teichner.

La détermination de la surface métallique et de la dispersion de l'argent déposé sur Cab-o-sil est effectuée par la méthode d'adsorption sélective de l'oxygène. En injectant sur le catalyseur des volumes connus d'oxygène portés par un courant de gaz vecteur (hélium), la quantité d'adsorbat retenue irréversiblement à 200 °C par l'argent ainsi que la quantité d'eau formée par l'interaction de l'oxygène avec l'hydrogène retenu par le catalyseur après sa réduction à 250 °C peut être mesurée par chromatographie en phase gazeuse. De plus, la mesure directe de la quantité d'oxygène adsorbé peut être faite en désorbant cette espèce au moyen d'un courant d'hydrogène avec formation d'eau qui peut être piégée par condensation à la sortie du réacteur. L'utilisation d'un mélange oxygène-hélium à 2,3 % d'oxygène, au lieu de l'oxygène pur, permet d'augmenter le nombre d'injections et d'améliorer la sensibilité de la méthode de mesure. La dispersion du métal décroît lorsque le pourcentage de l'argent métallique déposé augmente jusqu'à 10 % environ. Au-delà de ce taux, la taille des particules métalliques croît relativement peu.

(Institut de Recherches sur la Catalyse, C.N.R.S., 39, boulevard du 11-Novembre-1918, 69100 Villeurbanne)

21. *Intermédiaires bimétalliques et migration du groupe nitrosyle en chimie de coordination,*
par MM. J. Dehand et B. Munchenbach

Nous avons étudié la réactivité des complexes $Bi(PPh_3)_2NOX$ (X = Cl, Br, I) vis-à-vis de différents anions carbonylmétallates.
La substitution nucléophile de l'halogène X conduit à un complexe bimétallique à liaison métal-métal. Suivant la nature de l'anion, il est possible d'isoler ce complexe : c'est le cas avec $Co(CO)_4^-$ et $Fe(CO)_3NO^-$ qui donnent les nouveaux composés nitrosyles bimétalliques :



Dans le cas des anions $Mn(CO)_5^-$, $(\pi\text{-}C_5H_5)Mo(CO)_3^-$ et $Fe(CO)_4^{2-}$ l'intermédiaire métal-métal n'a pu être isolé, et l'on n'observe que la redistribution des coordinats autour des centres métalliques. Cette dernière est de même type que celle observée lors de la décomposition des complexes **1** et **2** : transfert du NO sur l'anion carbonylmétallate et migration de CO sur le nickel.

(Laboratoire de chimie de coordination du L.A. 134, Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg)

22. *Complexes pentacoordinés et hexacoordinés du cobalt (II) avec des anions organophosphorés,*
par Mlle M. Th. Youinou et M. J. E. Guerchais

L'obtention de la pentacoordinence dans les complexes des métaux de transition nécessite certaines conditions favorables qui peuvent être reliées soit à la nature des atomes donneurs et à la géométrie des coordinats soit à la présence d'un contre-cation qui joue le rôle de « stabilisateur ». Si à l'état solide, un tel entourage est relativement stable, très souvent en solution il est détruit par solvatation du complexe initial. Avec les anions organophosphorés qui font l'objet de cette étude, une simple trace d'eau dans le solvant de cristallisation peut perturber la stéréochimie. Les complexes isolés — de formule $\{CoXL\}$ avec $X^- = Br^-, I^-, NCS^-, NCSe^-$ et $L^- = \{(C_2H_5O)_2POCHCOCH_2R\}^-$, $R = N(C_2H_5)_2(L_b^-)$, $N(CH_2)_4O(L_c^-)$, $N(CH_2)_5(L_d^-)$ — seraient pentacoordinés dans une symétrie D_{3h} déformée. L'insuffisance d'atomes donneurs dans la formule globale nous incite à envisager une structure non monomère. Avec L_c^-, les

pseudohalogénocomplexes qui précipitent préférentiellement admettent la stœchiométrie $\{Co(NCX)L_c(H_2O)\}$; la géométrie déformée par rapport à une pyramide à base carrée peut être interprétée comme étant celle d'un octaèdre avec une sixième liaison faible.

(Laboratoire de chimie minérale, Université de Bretagne Occidentale, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest-Cédex)

23. *Coordination du soufre en solution aqueuse : complexes du nickel (II) avec des acides carboxyliques soufrés dans lesquels le soufre se trouve en position de thioéther, par MM. M. Aplincourt et R. Hugel*

La complexation du nickel (II) par des acides soufrés a été étudiée en solution aqueuse par protométrie et spectrophotométrie. Les acides considérés sont les suivants : éthylthio (acétique) : $EtSCH_2CO_2H$; thio (diacétique) : $S(CH_2CO_2H)_2$; méthylène ($n = 1$), éthylène ($n = 2$) et triméthylène ($n = 3$) dithio (diacétique) : $HO_2CCH_2S(CH_2)_nSCH_2CO_2H$; thio (dipropionique) : $S(CH_2CH_2CO_2H)_2$; thio (acétique)-β propionique : $HO_2CCH_2SCH_2CH_2CO_2H$.
Les différentes constantes de stabilité ont été déterminées et des comparaisons avec des acides homologues dans lesquels le soufre est remplacé par un atome d'oxygène ont pu être faites.
Les conclusions les plus importantes sont :
la liaison Ni — S est beaucoup plus forte que la liaison Ni — O en solution aqueuse.
Les cycles chélatés à 5 atomes sont beaucoup plus stables que les cycles à 6 atomes et 4 atomes.
un complexe avec l'anion éthylène dithio (diacétique) de rapport 1/3 dans lequel le nickel a un entourage de 6 atomes de soufre, a été mis en évidence en solution aqueuse et le spectre électronique du chromophore NiS_6 a été déterminé.

(Laboratoire de chimie minérale I, Faculté des Sciences, Université de Reims, B.P. 347, 51062 Reims Cédex)

24. *Une méthode semiempirique basée sur les concepts de liaison localisée et délocalisée : la méthode C.N.D.O./2-simplifiée (C.N.D.O./2-S), par M. J. Gayoso*

Le cadre théorique de la méthode C.N.D.O./2-S est le même que celui du procédé C.N.D.O./2 de Pople, Santry et Segal. Cependant, alors que la méthode C.N.D.O./2 décrit une molécule au moyen d'O.M. délocalisées, C.N.D.O./2-S n'utilise de telles O.M. que pour la description des systèmes conjugués, la partie non conjuguée étant représentée par des O.M. à deux centres localisées sur les liaisons chimiques effectives. C.N.D.O./2-S est donc mieux adaptée que C.N.D.O./2 à l'image que donnent des molécules organiques ou minérales, les formules développées de la chimie.
Pour les composés entièrement conjugués, le temps de calcul est comparable à celui des techniques S.C.F.-Π et il est voisin de celui de la méthode de Del Ré dans le cas des systèmes moléculaires saturés. Le cholestérol peut, par exemple, être traité en moins de 5 mn au moyen d'un ordinateur I.B.M. 1130.
La méthode C.N.D.O./2-S existe sous deux versions. La première, C.N.D.O./2-S « Topologique » (C.N.D.O./2-ST) est applicable à partir de la seule formule développée. La seconde, C.N.D.O./2-S « Géométrique » nécessite la connaissance des coordonnées atomiques.
Bien que du point de vue temps de calcul, C.N.D.O./2-S soit beaucoup plus performante que C.N.D.O./2, elle n'en fournit pas moins des distributions de charges, des chaleurs de formation et des différences d'énergie entre conformères comparables et même supérieures à celles de C.N.D.O./2.
Le champ d'application de C.N.D.O./2-S s'étend à la majeure partie des molécules organiques et minérales.
Notre procédé permet également de donner un traitement quantique simple de la liaison hydrogène.

(Laboratoire de chimie quantique, Département de chimie, Faculté des Sciences, 2, rue Didouche Mourad, Alger, Algérie)

25. *Synthèses de nouveaux composés phosphore-soufre-azote, par MM. Y. Monteil et H. Vincent*

Nous avons étudié l'action du phosphore blanc sur le sulfure d'azote S_4N_4. Nous avons stabilisé les composés formés par addition de chlore, de brome et d'iode. Ces derniers présentent une stabilité décroissante des dérivés iodés aux dérivés chlorés. Parallèlement nous avons étudié la réaction du phosphore blanc sur les chlorures de thiazyle ($S_3N_2Cl_2$, $S_3N_3Cl_3$ et S_4N_3Cl).
Par ailleurs nous avons tenté de synthétiser ces mêmes composés à partir de sulfure de phosphore (P_4S_{10}) et de chlorure d'ammonium. Cette réaction conduit essentiellement, dès 250 °C, à la formation du polymère $(PSN)_x$, composé très stable à la chaleur et aux agents chimiques.
Tous les composés obtenus sont insolubles dans tous solvants. Ils ont été analysés et caractérisés par radiocristallographie, spectrométrie infrarouge, spectrométrie de masse, etc...

(Laboratoire de physico-chimie minérale I, Faculté des Sciences, 43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne)

26. *Détermination théorique des anisotropies diamagnétiques de quelques molécules conjuguées hydrocarbonées et hétéroatomiques, par MM. A. Boucekkine et J. Gayoso*

Les composés conjugués abordés dans ce travail, comprennent les principaux hydrocarbures alternants et non alternants, les divers hétérocycles fondamentaux, la série des oxocarbones (squarate, croconate, rhodizonate) et quelques molécules d'intérêt biologique.
Les calculs quantiques ont été effectués dans le cadre de la théorie de London qui repose sur l'emploi d'orbitales atomiques invariantes de Jauge. Nous avons, dans un premier temps, appliqué la méthode de Hückel autocohérente $\omega'\omega''\beta$ (MHAC$\omega'\omega''\beta$) mise au point dans notre laboratoire. L'ensemble des calculs a, ensuite, été repris, d'abord, au moyen d'une méthode de Hartrée-Fock couplée, basée sur la technique S.C.F.-Π de Pople, puis en utilisant une méthode S.C.F.-Π non couplée de même type. Il nous a ainsi été possible de confronter ces diverses techniques et d'en préciser la validité.
L'anisotropie diamagnétique peut être considérée comme l'un des critères physiques d'aromaticité les plus sûrs. Les résultats obtenus nous ont donc servi de matière première pour une discussion et une étude comparée du caractère aromatique des composés traités.

(Laboratoire de chimie quantique, Département de chimie, Faculté des Sciences, 2, rue Didouche Mourad, Alger, Algérie)

27. *Les fluorhydrates de thallium I. Caractérisation et domaines d'existence, par Mme M. J. Boinon et M. A. Tranquard*

L'étude des équilibres de phases intervenant entre l'acide fluorhydrique anhydre et le fluorure de thallium I a permis de mettre en évidence 7 fluorhydrates. Quatre d'entre eux interviennent dans le système TlF — HF — H_2O entre — 20 et — 30 °C. Ce sont : TlF, HF ; TlF, 1,5 HF ; TlF, 2 HF ; TlF, 3 HF.
L'étude radiocristallographique du monohydrate a révélé

l'existence de trois variétés allotropiques. L'utilisation de HF anhydre nécessite la mise en œuvre de techniques et de matériels très particuliers.

(Laboratoire de physico chimie minérale III, Université Claude Bernard Lyon I, 43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69100 Villeurbanne)

28. *Les phases cristallines du système Al_2O_3 — B_2O_3, par MM. G. Vuillard et C. Reynaud*

Les très grandes difficultés de cristallisation des mélanges où B_2O_3 est majoritaire ont rebuté les précédents chercheurs. Nous avons précisé la cristallogenèse de B_2O_3. Les cristaux obtenus fondent à 480 °C.
Les conditions de germination et les propriétés des phases A_2B et A_9B_2 sont étudiées. Des méthodes de synthèse sous pression, avec une teneur en eau bien déterminée, ont permis de préparer des phases nouvelles A_3B_4 d'une part, la jéréméiévite $Al_6B_5O_{15}(OH)_3$ de synthèse d'autre part.
La composition chimique, les températures de nucléation et de transition de ces phases sont déterminées. Les cristaux ont pu être photographiés, les analyses thermiques (A.T.D., A.T.G., T.G.D.) et spectrographiques permettent l'étude des structures cristallines.
Le diagramme triangulaire Al_2O_3 — B_2O_3 — H_2O met en évidence le rôle du solvant dans le mécanisme de cristallisation.

(Laboratoire de chimie minérale, C.R.C.C.H.T. du C.N.R.S. et U.E.R. de Sciences, 45045 Orléans-Cédex)

Réunions

Division de chimie analytique

Séance du lundi 17 juin 1974

Le Professeur Harold F. Walton, de l'Université du Colorado prononcera une conférence sur ses recherches en chromatographie d'échange d'ions le 17 juin, à 16 heures, à l'École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris, 10, rue Vauquelin, Paris (5e). Le titre de sa conférence est le suivant :
Liquid chromatography of Xanthines, analgesic drugs and coffee constituants on ion exchange resin.

L'utilisation d'une résine échangeuse de cations du type polystyrène sulfoné X 4 sous la forme sodium ou ammonium permet la séparation chromatographique rapide des xanthines, de divers analgésiques et des constituants du café.
Les principaux composés chromatographiés sont : acide acétylsalicylique, acide urique, salicylamide, hydroxy-4 acétomilide, xanthine, diméthyl-1,3 et -3,7 xanthine, hypoxanthine, acide nicotinique, trigonelline, caféine.
Les temps de rétention dépendent d'une manière systématique de l'acidité de la résine et de l'éluant ce qui permet d'améliorer la résolution des séparations.

Communiqués S.C.F.

Importante décision du Conseil de la S.C.F.

Dans sa séance du 30 octobre 1973, le Conseil de la S.C.F. a décidé que le Président serait élu un an avant sa prise de pouvoir, afin qu'il puisse se mettre au courant des problèmes de la Société.
Afin d'appliquer cette décision dès 1974, qui sera donc une année de transition, le Conseil de la S.C.F., dans sa séance du 9 avril 1974, a proposé M. Alain Horeau comme Président pour les années 1975-1976. Il a de plus proposé M. Albert Kirmann comme Président d'honneur. Ces propositions seront soumises prochainement au vote des Membres de la S.C.F. qui pourront éventuellement désigner d'autres personnalités s'ils le désirent.

Lauréats de la S.C.F. en 1974

Dans sa séance du 9 avril 1974, le Conseil de la S.C.F. a décerné les prix suivants qui seront remis aux lauréats au cours de l'Assemblée générale annuelle, le mercredi 29 mai 1974, à Nancy.

Prix Le Bel (5 000 F) :
M. Georges Cauquis (Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble).

Prix Süe (3 000 F) :
M. Jean Tranchant (Ingénieur en chef à la Poudrerie Nationale de Saint-Médar-en-Jalles).

Prix de la Division de chimie analytique (2 000 et 1 000 F) :
M. Claude Andrieux (Chargé de recherche à l'E.N.S.) ;
M. Jacques Nicolle (Maître de Conférences à l'Université de Lille).

Prix de la Division de chimie organique (2 000 et 1 000 F) :
Mlle Danièle Reyx (Maître assistant au C.S.U. du Mans) ;
M. Maurice Santelli (Maître assistant à l'Université de Provence).

Prix de la Division de chimie physique et minérale (2 000 et 1 000 F) :
M. René Gaboriaud (Maître assistant à l'E.N.S.C.P.) ;
M. Claude Boulesteix (Maître de conférences à la Faculté de Tunis).

Prix de la Division de l'enseignement de la chimie (2 000 et 1 000 F) :
M. Maurice Gomel (Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Poitiers) ;
M. Joseph Fullsack (Professeur au lycée Albert-Schweitzer de Mulhouse).

Division de chimie analytique

Session d'études sur le traitement statistique des résultats de mesure

La Commission d'Établissement des Méthodes d'Analyse (C.E.T.A.M.A.) et l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires organisent une session d'études ayant pour thème : *Le traitement statistique des résultats de mesure.*
Cette session est placée sous le patronage de la Division de chimie analytique de la Société Chimique de France, du Groupe de chimie analytique de la Société de Chimie Industrielle et du Groupement pour l'Avancement des Méthodes Physiques d'Analyse.
Elle aura lieu à Saclay, à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, du 27 au 31 mai 1974.
Le nombre de participants sera limité à 30. Les droits d'inscription sont de 1 200 F. Ils comprennent les frais de transport aller et retour de Paris à Saclay et les repas de midi. Le montant de ces droits peut être imputé sur la participation des employeurs au financement de la Formation Professionnelle Continue.
La session comprendra des conférences, et des séances de travaux dirigés, effectuées par petits groupes, où les participants se familiariseront avec les raisonnements et les techniques des calculs statistiques.
Des problèmes concrets évoqués par les participants eux-mêmes pourront éventuellement être discutés.
Renseignements et inscriptions : I.N.S.T.N., Mme De Vos, B.P. n° 6, 91190 Gif-sur-Yvette (tél. : 941.80.00, poste 24-19).

Trente-deuxième Congrès du G.A.M.S.

Le 32e Congrès du G.A.M.S. aura lieu, du 9 au 13 décembre 1974, au Parc des Expositions de la Porte de Versailles à Paris, avec la collaboration de la Division de chimie analytique de la Société Chimique de France et du Groupe de chimie analytique de la Société de Chimie Industrielle, en même temps que le Salon du Laboratoire 1974 et l'Exposition de la Société Française de Physique.

Les thèmes retenus pour le Congrès sont les suivants :
1. *Progrès récents dans les méthodes spectrométriques et physicochimiques d'analyse,*
2. *Méthodes d'analyse des surfaces,*
3. *Acquisition de données et traitement des signaux.*

Les techniques considérées sont :
Méthodes de spectrométries atomique et moléculaire,
Spectrométrie de masse,
Diffraction X, électronique...,
Chromatographie,
Méthodes de dilution isotopique,
Analyse par activation,
Analyse thermique,
Méthodes électrochimiques.

Les séances seront précédées de conférences plénières. Certains sujets pourront donner lieu à des tables rondes.
Les propositions de communications doivent parvenir, accompagnées du titre et d'un résumé (une page dactylographiée avec double interligne, sans tableaux de nombres, ni figures), *avant le 31 juillet 1974*, à l'adresse suivante : Secrétariat du G.A.M.S., Congrès, 10, rue du Delta, 75009 Paris.
Pour tout renseignement complémentaire, envoyer la correspondance à la même adresse (Tél. 285-39-13 et 285-39-52).

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 1er 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

Journées des glucides 1974

Les Journées des glucides 1974 seront organisées du 16 au 18 septembre à l'Université des Sciences et des Techniques de Lille par le Groupe d'étude de chimie des glucides, sous le patronage de la Société Chimique de France et de la Société de Chimie Biologique.
Les communications, d'une durée de 20 à 30 minutes (discussion comprise), sont préférentiellement souhaitées dans les thèmes suivants :
Méthodologie analytique et structurale.
La désamination en chimie des glucides.
Réaction d'affinité en chimie et en biochimie des glucides.
Antibiotiques et antimitotiques glucidiques.
Glucides et glycoprotéides des milieux d'excrétion.
Date limite d'inscription : 31 mai 1974.
Date limite d'envoi des résumés (1 page dactylographiée) : 15 juin 1974.
Frais d'inscription : Assistants et Attachés : 20 F; Maîtres-Assistants et Chargés : 30 F; Professeurs et Maîtres : 40 F.
Logement et repas en résidence universitaire (15 F par nuit; 12 F par repas).
Renseignements : J. Montreuil, G. Spik ou B. Fournet, 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 2455.

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 (5e).
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. Boust Christian (MM. Noël et Leriverend).
Brion Jean-Daniel, assistant (MM. Reynaud et Plat)
Brunet Jean-Claude, maître assistant (MM. Bertrand et Résibois)
Cahiez, docteur (MM Normant et Villieras)
Mlle Calmel Annie, docteur spécialité (MM. Potier et Mascherpa)
M Chapelon Roger, maître assistant (MM. Pouyet et Chastrette).
Mme Chatain Colette, docteur en pharmacie (M. Roques et Mme Zaluski).
MM. Cherton Jean-Claude (MM. Kossanyi et Basselier).
Choukroun Henri, maître assistant (MM. Taillades et Sagnes).
Christen Antoine (MM. Guth et Fleury).
Chuit Claude, chargé de recherches (MM. Normant et Sauvêtre).
Da Rocha Pitta Ivan, docteur en pharmacie (Mme H. Fillion et M. Luu Duc).
Mlle Deguen Claire (MM. Cadiot et Lamarche).
Dupont Alain, docteur 3e cycle (MM. Pecque et Bonnelle).

Fayn Joël, assistant (MM. Dan Dicko et Bessière).
Felix Guy, ingénieur rech. (MM. Lapouyade et Bouas-Laurent)
Gleizes Alain, assistant (MM. Benard et Jeannin)
Mlle Grekou Dommniki, assistant (MM. Theodossios et Soulis).
MM. Guiraud Henry, ingénieur (MM. Étienne et Malafosse).
Herbeuval Xavier, assistant (MM. Niclause et Burnel).
Hui Jacques (MM. Michel et Pannetier).
Mme Hutin-Viennet Marie-France, maître assistant (MM. Niclause et Burnel).
M. Jousseaume Bernard, assistant (MM. Duboudinet-Pereyre).
Mme Lablanche Brigitte, docteur en pharmacie (MM. Lespagnol et Lespagnol Ch.).
MM. Lalloz Lucien (MM. Caubère et Castro).
Lavergne Jean-Pierre (MM. Michel et Pannetier).
Lavigne Guy, attaché de recherches (MM. Bernard et Jeannin).
Le Roux Jean-Pierre, chargé de recherches (MM. Ronzani et Lelandais).
Létoffé Jean-Marie (MM. Bousquet et Perachon).
Mlle Lopez Hélène, docteur spécialité (MM. Robert et Jacquier).
Mme Mabon Françoise, chimiste (M. et Mme Martin).
M. Magdelenat Henri, ingénieur (MM. Michel et Pannetier).
Mme Maire Nicole, ingénieur (MM. Benard et Jeannin).
MM. Moreau Joël, attaché de recherches (MM. Corriu et Henner).
Mme Moreau-Hochu Marie-France (MM. Kergomard et Caubère).
MM, Panas Jean-Michel, assistant (M. et Mme Le Men).
Petit Bernard, ingénieur (Mlle Devaud et M. Maréchal).
Plenger Roger, ingénieur chercheur (MM. Michel et Pannetier).
Mme Rouessac A., maître assistant (MM. Vialle et Thuillier).
M. Rozière Jacques, maître assistant (MM. Potier et Mascherpa).
Mme Smadja Jacqueline, assistant (MM. Lamaty et Conan).
MM. Stein Jean-Louis, maître assistant (MM. de la Breteque et Surzur).
Tardivat Jean-Claude, attaché de recherches (MM. Kergomard et Michel).
Trolliet Maurice, ingénieur chercheur (MM. Dreux et Huet).

Compte rendu des séances des Sections régionales

Section de Lyon

Réunion du mercredi 19 décembre 1973

Présidence : M. R. Pâris,

Au cours de cette réunion, M. A. Potier a présenté la conférence suivante :

Spectroscopie de la liaison hydrogène et relation acide-base.

Les spectres de vibration de la liaison hydrogène sont caractérisés par un ensemble de propriétés qui les rendent aptes à rendre compte de la force relative d'un acide de Bronsted et d'une base.
Après un rappel de ces propriétés fondamentales on recherche les bases d'une échelle relative des acidobasicités à travers l'étude des compléments $HClO_4$ et NHO_3 d'une part, $MeNO_2$ et DMF de l'autre.
L'échelle ainsi établie et utilisée ensuite à divers classement relatif d'acides et de bases.
On étudie aussi par ce biais l'influence d'un acide sur la basicité d'une base vis-à-vis d'un autre acide et l'inverse.
On montre ensuite que l'on peut de cette façon faire une étude générale des hydrates du proton vis-à-vis de divers anions et de particules de ce que sont les « acides complexes ».
La méthode permet aussi de détecter sur un hydrate du proton la force relative de différents sites acides.
On montre enfin que ces idées permettent d'éclaircir des problèmes relatifs aux ions « à protons prisonniers » du type A_2^- et B_2^+ y compris le cas d'intermédiaires réactionnels du milieu de Fridel et Crafts.

(Laboratoire des acides minéraux, U.S.T.L. Montpellier)

Section de Montpellier

Réunion du vendredi 21 décembre 1973

Présidence: M. H. Orzalesi,

Au cours de cette réunion, qui a eu lieu à la Faculté de pharmacie de Montpellier, les communications suivantes ont été présentées :

Stéréochimie de diépoxydes cyclaniques symétriques, par M. Darvich, Mlles F. Pietrasanta, F. Plenat et M. H. Christol

L'action d'un peracide organique sur le dicyclopentényle-1,1′ et le dicyclohexényle-1,1 conduit, dans les deux cas, à un mélange des deux époxydes diastéréoisomères méso et *dl*, dans des proportions inégales.
En série dicyclohexanique, les attributions de structures sont faites à partir des diols disecondaires, issus de l'action de BH_3/BH_4Li sur les diépoxydes initiaux, et des dicétones *dl* et méso correspondantes, la dernière étant déjà connue. On en déduit les structures *dl* pour le diépoxyde majoritaire, F = 52°, et méso pour le diastéréoisomère fondant à 59°. Un schéma identique est utilisé en série dicyclopentanique.

(Laboratoire de chimie organique, E.N.SC., 8, rue de l'Ecole-Normale, 34075 Montpellier Cedex)

Conditions thermodynamiques d'existence de nouvelles solutions solides dans le domaine riche en vanadium du ternaire $MgO — V_2O_3 — V_2O_4$
par B. Cros et G. Tourné.

L'étude du ternaire $MgO — V_2O_3 — V_2O_4$ à 1 273 K à des pressions d'oxygène comprises entre $10^{-9,81}$ et $10^{-5,0}$ atm montre dans le domaine riche en vanadium l'existence de solutions solides sur les pseudobinaires $V_2O_3 — MgVO_3$ et $V_3O_5 — MgVO_3$. La phase $Mg_xV^{III}_{2-2x}V^{IV}_xO_2$ existe lorsque $-\log(p_{O_2}\ \text{atm}) \geqslant 9,14$. La composition limite est $Mg_{0,27}V^{III}_{1,45}V^{IV}_{0,27}O_3$. La phase $Mg_{\frac{5}{3}x}V^{III}_{2-2x}V^{IV}_{1+\frac{2x}{3}}O_5$ est limitée par la composition $Mg_{0,89}V^{III}_{0,93}V^{IV}_{1,85}O_5$ ($x = 0,53_4$). Elle existe pour $9,14 \geqslant -\log(pO_2\ \text{atm}) \geqslant 7,24$. La solution solide limite est encore stable à la pression de $10^{-5,0}$ atm.

(Laboratoire de Chimie des Solides, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)

Chimie de coordination des halogénures de berryllium interactions acides-bases,
par B. Mula et J. Mounier.

Après les composés d'addition que forment les halogénures de beryllium (chlorures, bromure, iodure) avec

l'éther éthylique, on a entrepris une étude systématique sur les complexes de ces acides de Lewis avec différents ligands organiques (éther méthylique, sulfures d'alkyle, amines et phosphines tertiaires).
Le but de ce travail est d'étudier par spectroscopie infrarouge en Raman les interactions entre des acides de Lewis forts et durs (: les halogénures de beryllium) et des bases dures (les éthers et les amines), moins dures (les phosphines), et molles (les sulfures d'alkyle).
Dans cette communication, on se limitera à l'étude des complexes que forment ces halogénures avec les triméthyl amine et phosphine d'une part, et les triethylamine et phosphine d'autre part.
De plus, on insistera particulièrement sur l'évolution des fréquences des vibrations de valence νPC_3 et νNC_3 lors de la complexation, et sur les interactions halogènes-ligand sur les différentes fréquences de vibrations de valence du squelette du complexe.
On observe pour ces premières vibrations une diminution de fréquence pour les composés azotés alors qu'elles augmentent dans les complexes phosphorés, par rapport aux fréquences de la base libre.
Les fréquences du squelette du complexe sont résumées dans le tableau suivant :

Composé	halogène ν_a Be	ligand ν_a Be
1	681	620
2	635	570
3	640	620
4	620	580
5	548	629
6	548	575

1 = $BeCl_2$, 2 Et_3N — 4 = $BeCl_2$, 2 Me_3P
2 = $BeCl_2$, 2 Et_3O — 5 = $BeBr_2$, 2 Me_3N
3 = $BeCl_2$, 2 Me_3N — 6 = $BeBr_2$, 2 Me_3P

(Laboratoire des acides minéraux. Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier)

Intermédiaires de Friedel et Crafts. Existence d'une liaison hydrogène forte intramoléculaire dans le tétrachloroaluminate de diacétylacétylium,
*par A. Germain *, J. L. Pascal **, A. Commeyras * et J. Potier **.*

L'étude des intermédiaires de Friedel et Crafts dans les réactions d'acylation a fait l'objet de nombreux travaux par spectroscopie de vibration i.r. (1) et par diffraction aux rayons X (2).
Si les résultats acquis par diffraction aux rayons X sont pratiquement irréfutables, il n'en est pas de même pour les données de spectroscopie de vibration i.r. La découverte en 1971 par l'un d'entre nous de l'ion diacétylacétylium (3) a permis de réviser les interprétations déjà formulées.
Dans cet exposé à partir de la spectroscopie i.r., nous proposons une structure pour le tétrachloroaluminate de diacétylacétylium, dans l'état solide, constitué comme nous l'indiquons par les ions $AlCl_4^-$ et $(CH_3CO)_2CHCO^+$; le cation diacétylacétylium est entièrement énolique la présence d'une large bande d'absorption centrée vers 1 400 cm^{-1}, l'absence d'une bande intense caractéristique de groupements OH libres entre 3 500 et 2 800 cm^{-1} et de bandes intenses entre 1 800 et 1 600 cm^{-1} relatives à des groupements C = O libres permet d'envisager sans ambiguïté l'existence d'une liaison hydrogène forte intramoléculaire analogue à celle trouvée dans la 2,4 pentadione (4).
L'étude des réactions $AlBr_3 + CH_2COBr$ (I) et $GaCl_3 + CH_3COCl$ (II) a été abordée. Si la réaction (I) permet d'obtenir une solution renfermant exclusivement le tétrabromoaluminate de diacétylacétylium, où l'ion diacétylacétylium semble se comporter d'une façon analogue à l'homologue chloré précédemment décrit il n'en est pas de même lors de la réaction (II) où les ions CH_3CO^+, $(CH_3CO)_2CHCO^+$, $GaCl_4^-$ et $Ga_2Cl_7^-$ coexistent. Dans ce cas l'ion diacétylacétylium serait un dimère ouvert.
(ν_{as}O — — — H — — — O : liaison hydrogène courte centrée vers 1 500 cm^{-1}, νOH libre : 3 200 cm^{-1}).

Bibliographie

(1) D. Cassimatis, J. P. Bonnin et T. Theophanides, *Can. J., Chem.*, 1970, *48*, 3860.
(2) J. M. Le Carpentier et R. Weiss, *Acta Cryst.*, 1972, B *28*, 1421, 1430, 1437, 1442.
(3) A. Germain, A. Commeyras et A. Casadevall, *Bull. Soc. Chim. France*, 1972, p. 3177.
(4) H. Ogoshi et K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.*, 1966, *45*, 3113.

**(Laboratoire des intermédiaites réactionnels et mécanismes de réaction associé au C.N.R.S. n° 82,*
***Laboratoire des acides minéraux associé au C.N.R.S n° 79, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cédex)*

Section de Reims

Réunion du jeudi 20 décembre 1973

Présidence : M. J. Chuche,

Au cours de cette réunion, les communications suivantes ont été présentées :

Iodation de l'insuline : Étude comparée des méthodes en vue de l'obtention de monoiodoinsuline pure,
par B. Lambert et C. Jacquemin.

Le marquage des protéines par des isotopes radioactifs de l'iode est une technique largement utilisée en biochimie en particulier dans l'étude du mode d'action hormonal. Le premier événement dans l'action d'une hormone protéique, est sa liaison stéréospécifique avec une entité, vraisemblablement glycoprotéique, appelée le récepteur. Ce dernier est situé à la face externe de la membrane cellulaire. La possession d'une molécule hormonale marquée, permet d'étudier parallèlement sa liaison au récepteur et l'activité biologique qui en résulte et peut-être de comprendre les relations fondamentales qui existent entre ces deux phénomènes. Des difficultés apparaissent cependant : la technique d'iodation ne doit pas provoquer dans la protéine des modifications chimiques ou de structure autres que celles qui résultent de l'introduction de l'halogène.
La teneur en iode fixé sur la protéine et sa répartition doivent être connues afin de s'assurer de l'homogénéité de la préparation. Ces préalables sont indispensables à l'évaluation de l'activité biologique de l'hormone iodée et à l'étude de la liaison hormone-récepteur.
Nous avons effectué ce travail avec de l'insuline. Plusieurs méthodes d'iodation ont été comparées (rendement). Les produits iodés obtenus ont été étudiés d'un point de vue quantitatif (nombre d'atomes d'iode fixés par molécule) et qualitatif (position occupée par l'iode dans la molécule). Après sélection de la méthode la plus spécifique, les molécules iodées ont été séparées des molécules non iodées.

(Laboratoire de biochimie, Faculté des Sciences de Reims)

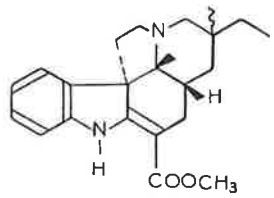
Quelques données concernant la structure et le rôle biologique d'un glycolipide (mycoside A) isolé de souches photochromogènes de mycobactéries,
par M. Gastambide-Odier.

Le reste glycodisique du mycoside A est formé d'une chaîne oligosaccharidique substituée. Deux hydroxyles sont libres et il existe un groupement acétyle et d'autres chaînes acyles. Le 2,4-di-o-méthyl-rhamnose, trouvé dans ce mycoside, serait le sucre terminal d'une chaîne d'une ramification ou d'un reste glycosidique monosaccharidique. Le mycoside A se trouve dans la couche superficielle qui entoure les bacilles. Son rôle biologique sera discuté.

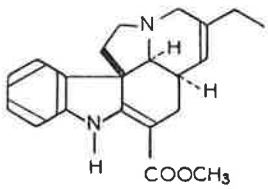
(Laboratoire de biochimie microbienne)

Structure de la pandoline : nouveau type d'alcaloïde à chromophore anilino-acrylique,
par M. J. Hoisey, C. Sigaut, M. J. Jacquier, G. Lukacs, J. Lévy, L. Le Men Olivier et J. Le Men.

La structure **1** de la pandoline, alcaloïde isolé de divers Pandaca (Aponynacées) est établie sur la base de ses caractéristiques spectrales, notamment le spectre de R.M.N. du ^{13}C, et d'une corrélation chimique avec la déhydro 15-20 pseudo vincadifformine **2**.



1

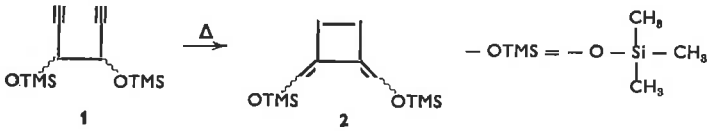


2

(Laboratoire de substances naturelles, U.E.R. de Pharmacie de Reims)

Réarrangement thermique du di-triméthylsilyloxy-3,4 hexadiyne-1,5,
par N. Manisse et J. Chuche.

Les réarrangements de **1** MESO et **1** RACÉMIQUE en phase vapeur à 480 °C conduisent avec d'excellents rendements à des dérivés du diméthylène cyclobutène **2**.



La structure de **2** dépend de la stéréochimie de **1**, et la stéréospécificité du réarrangement peut s'interpréter par la fermeture électrocyclique conrotatoire d'un composé diallénique intermédiaire.

(Laboratoire de chimie et organique physique, Faculté des Sciences de Reims)

Etude de la scission d'esters de benzhydryle, par un réactif de Réformatsky en présence de zinc métallique,
par F. Henin et B. Gastambide.

L'action du bromacétate d'éthyle sur les esters de benzhydryle en présence d'un gros excès de zinc métallique conduit à une scission O-alkyle avec production de l'acide correspondant et formation de nombreux composés, identifiés pour la plupart, et qui proviennent de l'évolution du groupement alkyle suivant diverses voies. Pour expliquer ces réactions, on peut envisager un intermédiaire benzhydryle radicalaire ou ionique. On essaie de distinguer les produits qui en résultent, en particulier en étudiant le comportement du radical benzhydryle préparé indépendamment. On met également en évidence le rôle du métal et de ses sels.

(Laboratoire de chimie organique, Faculté des Sciences de Reims)

Photolyse des époxydes de la benzylidène-25 α cholestanone-3,
par J. Muzart et J.-P. Pete.

Afin d'étudier la possibilité d'une épimérisation photochimique des α époxycétones, nous nous sommes intéressés à la photolyse des époxydes de la benzylidène-25 α-cholestanone-3.
L'irradiation directe des épimères à oxiranne α donne une β dicétone isolée sous ses deux formes énoliques.
L'irradiation directe des épimères à oxiranne β donne des résultats différents, la β dicétone précédente étant, soit absente du mélange obtenu, soit en très faible quantité. Aucune épimérisation n'a été observée dans ces conditions.
Différents aspects du mécanisme seront discutés.

(Laboratoire de photochimie, Faculté des Sciences de Reims)

Section de Toulouse

Ces conférences ont été organisées par la Section Toulousaine de la Société Chimique de France au cours de l'année 1973 :

23 février 1973,
M. O. Kahn (E.N.S.C.P.) :
Effet Jahn Teller statique et dynamique dans les complexes : cas du vanadium hexacarbonyle.

2 mars 1973,
Mlle A. Marquet (Collège de France) :
Stéréochimie de substitutions électrophiles en α du sulfoxyde.

21 mars 1973,
M. Maréchal (Institut National de chimie de Rouen) :
Progrès récents en polymérisation cationique.

4 avril 1973,
M. Guyot (C.N.R.S.) :
Catalyse de polymérisation des oléfines.

4 avril 1973,
M. Lemieux (Université d'Edmonton, Alberta, Canada) :
Application de la résonance magnétique nucléaire du carbone-13 à la détermination de structures (antibiotiques glycosidiques) et de conformations (glycosides et nucléosides).

4 mai 1973,
Mlle Forel (C.N.R.S. Bordeaux) :
Intérêts et limites des calculs de vibrations en coordonnées normales.

18 mai 1973,
M. R. Ugo (Université de Milan) :
Sur ses recherches récentes en catalyse homogène et hétérogène et plus précisément dans le domaine de la catalyse par complexe de coordination.

14 juin 1973,
M. Nguyen Trong Anh (C.N.R.S. Orsay) :
Facteurs orbitalaires et induction asymétrique.

28 juin 1973,
M. J. Apsimon (Carleton University, Ottawa, Canada) :
La chimie de quelques époxydes diterpéniques.

9 juillet 1973,
M. J. Verkade (Iowa State University, A.M.E.S., E.U.) : *Stereoelectronics in biologically active phosphorus compounds.*

Séance du vendredi 1er juin 1973

Présidence : M. R. Wolf,

Au cours de cette réunion M. Cancelier a présenté la communication suivante :

La diffusion Rayleigh dépolarisée : applications en chimie structurale.

Pour la plus grande part, l'intensité du doublet de Brillouin ainsi que celle de la diffusion Raman étant très faibles, la diffusion de la lumière par les milieux transparents s'effectue de manière élastique, c'est-à-dire sans changement de fréquence (diffusion Rayleigh). L'intensité dépolarisée diffusée par les gaz, les liquides purs ou les solutions est en relation avec l'anisotropie optique γ^2 des molécules constituant le milieu étudié. Cette propriété, accessible à l'expérience à partir de mesures au gammadiffusomètre, est une fonction calculable des anisotropies, donc des polarisabilités électriques de liaisons. Étant donnée l'additivité tensorielle des anisotropies optiques, il est en principe possible, une fois déterminées les anisotropies de liaisons, de retrouver par le calcul la valeur expérimentale de γ^2. Cela se produit en pratique avec une bonne précision si l'on connaît la géométrie de la molécule et si les liaisons mises en jeu gardent leur individualité (absence de cycle et de système électronique délocalisé). Mais cette systématique additive (théorie de la valence optique) est surtout féconde lorsqu'il n'y a pas coïncidence des deux valeurs de γ^2; ceci peut amener, selon le cas, à préciser la ou les conformations préférentielles de la molécule, ou à déterminer un excès d'anisotropie optique dû à la délocalisation (en particulier dans les composés « aromatiques »). Cette dernière grandeur peut d'ailleurs être introduite dans un calcul d'analyse conformationnelle.
Parmi les principales applications à la Chimie organique structurale traitées par M. Bothorel et ses collaborateurs, on peut citer les études conformationnelles des molécules polyphényliques (par exemple le biphényle et ses dérivés), des cyclohexanes substitués, des alcanes normaux, et même de molécules plus complexes comme les dipeptides bloqués et les stéroïdes.
Le champ d'application de la D.R.D. s'étend également à la Chimie physique (corrélations d'orientation à courte distance dans les liquides) et à la Biochimie (molécules cancérigènes, membranes).
Nous poursuivons actuellement dans le laboratoire de M. Bothorel des travaux sur les composés soufrés, en vue notamment de comparer les systèmes π délocalisés des hétérocycles soufrés à noyaux condensés à ceux des molécules oxygénées et azotées analogues.

(Institut du Génie Chimique, Toulouse)

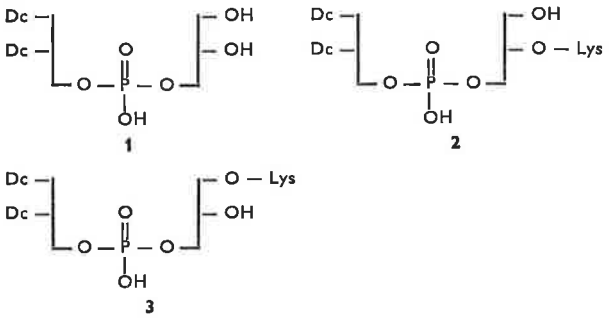
Réunion du mardi 23 octobre 1973

Présidence : M. J. Laroche.

Au cours de cette réunion les communications suivantes ont été présentées.

Synthèse et propriétés d'esters aminoacyles du phosphatidylglycérol,
par J. F. Tocanne.

Les 1,2-Didodecanoyl-*sn*-phosphatidyl-1'-*sn*-glycérol **1**, 1,2-Didodécanoyl-*sn*-phosphatidyl-1'-(2'-0-L-Lysyl)-*sn*-glycérol **2** et 1,2-Didocécanoyl-*sn*-phosphatidyl-1'-(3'-0-L-Lysyl)-*sn*-phosphatidylglycérol **3** ont été synthétisés comme substances modèle pour l'étude des phospholipides du même type, présents dans de nombreuses bactéries à gram positif.



Dc : Dodécanoyle.
Lys : Lysyle.

Les 2'- et 3'-Lysylphosphatidylglycérol **2** et **3**, obtenus isomériquement purs, peuvent être différenciés par IR et en RMN à 100 et 300 MHZ. Sur cette base spectroscopique, une migration du reste lysyle, de la position 2' vers la position 3' a pu être mise en évidence. Cette isomérisation, qui conduit presque exclusivement à l'isomère 3' est catalysée par un acide fort tel que HCl, un acide faible comme l'acide acétique étant inefficace (1).
Sur les mêmes bases spectroscopiques, le lysylphosphatidylglycérol extrait de Staphyloccocus aureus apparaît sans ambiguïté comme un isomère 3'- du type **3**.
L'influence des ions sur les propriétés du phosphatidylglycérol et du 3'-Lysylphosphatidylglycérol de synthèse ou extraits de S. aureus a été étudiée à l'interface eau-air par la méthode des couches monomoléculaires et en dispersion dans l'eau par microscopie électronique (Freeze-etching). Entre autres résultats, une forte interaction entre phosphatidylglycérol et calcium a été mise en évidence qui se traduit, en couche monomoléculaire, par une forte contraction du film et par l'apparition, en dispersion, de structures tubulaires d'un type nouveau, correspondant vraisemblablement à des feuillets bimoléculaires enroulés concentriquement autour d'un axe commun (2).
Les mélanges phosphatidylglycérol et 3'-Lysylphosphatidylglycérol ont été également étudiés. Entre pH 3 et pH 7, le mélange 1/1 se comporte comme une entité nouvelle caractéristique d'une interaction forte et spécifique entre ces deux phospholipides.

Références.

1) Chemical and physicochemical studies of Lysylphosphatidylglycerol derivatives. Occurence of a 2' → 3'-Lysyl migration.
J. F. Tocanne, H. M. Verheij and L. L. M. van Deenen, *Chem. Phys. Lipids*, soumis pour publication.
2) A monolayer and freeze-etching study of charged phospholipids. I. Effects of ions and pH on the ionic properties of phosphatidylglycerol and lysylphosphatidylglycerol.
J. F. Tocanne, P. H. Th. J. Ververgaert, A. J. Verkleij and L. L. M. van Deenen,
Chem. Phys. Lipids, soumis pour publication.
3)'A monolayer and freeze-etching study of charged phospholipids. II. Ionic properties of mixtures of phosphatidylglycerol and lysylphosphatidylglycerol.
J. F. Tocanne, P. H. J. Th, Ververgaert, A. J. Verkleig and L. L. M. van Deenen,
Chem. Phys. Lipids, soumis pour publication.

(Centre de Recherches de biochimie et de génétique cellulaires. 118, Route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex)

La réactivité du dicobalt octacarbonyle : mise au point sur quelques résultats récents,
*par R. Poilblanc *, S. Attali, D. de Montauzon, A. Maisonnat, D. Labroue, M. S. Arabi et C. Pegot.*

L'intérêt des complexes dérivés du dicobalt octacarbonyle et des ligands PA_3 en synthèse OXO a conduit à une étude d'ensemble du système $Co_2(CO)_8/PA_3$. On a pu ainsi mettre en évidence l'existence de diverses séries de complexes :
complexes dinucléaires $Co_2(CO)_{8-n}L_n$ *à liaison métal-métal,*
complexes dinucléaires $Co_2 — \mu(CO)_2(CO)_{6-n}L_n$ *présentant de plus des groupements* CO *en pont,*
complexes trinucléaires : $HgCo_2(CO)_{-n}L_n$,
complexes tétranucléaires : $Co_4(CO)_{12-n}L_n$,
complexes mononucléaires cationiques : $Co(CO)_{5-n}L_n^+$.
Divers problèmes structuraux relatifs aux isoméries, aux conformations, à la non rigidité structurale ont été approfondis. Enfin, dans le cas particulier où L est un trialkyl phosphite, l'obtention de dérivés mononucléaires alkyles et acyles a été expliquée par l'intervention d'un mécanisme type Michaelis Arbuzov dans lequel le rôle de nucléaophile est tenu par un complexe du cobalt.

(Laboratoire de chimie de coordination U.E.R. de chimie inorganique Université Paul-Sabatier)

Demandes et offres diverses

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.

A vendre :
Bull. Soc. Chim. 1966-1972 inclus.
Bull. Soc. Chim. 1971-1972.
Écr. Soc. Chim. n° 199.

J.F. terminant ses études dans un I.N.S.A. (chimie indus.) cherche stage ou emploi rémunérés dans région Paris, période Juillet-Décembre 1974. Labo de préférence. Écrire Soc. Chim. n° 200.

A vendre :
Bulletin S.C.F., années 1946 à 1973, parfait état. Écrire à Soc. Chim. n° 201.

Achèterait polarimètre de précision bon état. Écrire : M. Aubard, Sipsy, 19, rue de la gare, 94230 Cachan.

J. H. 27 ans, doct. 3e 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.

Le Départ. de Recherche Fondamentale du C.E.N. de Grenoble recherche Chercheur confirmé (Docteur d'état) en biochimie, désireux animer groupe de recherche axé sur l'utilisation de la R.M.N. à la résolution de problèmes de biochimie. Ce travail serait effectué en coll. avec groupes de chimistes et physico-chimistes déjà utilisateurs des techniques de résonance magnétique. L'équipement est actuellement des spectromètres XL 100 Varian (^1H, ^{13}C, ^{31}P) F.T. et C.W., Cameca 250 MH_2 (^1H) C.W.
Écrire à : M. Daniel Dautreppe, Chef du Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, B.P. 85, Centre de Tri, 38041 Grenoble Cedex.

Le Département de Chimie de l'Université d'Ottawa (Canada) offre un poste de Professeur au niveau d'Agrégé (Associate Professor) ou d'Adjoint (Assistant Professor). Les candidats devront avoir une solide expérience en recherche sur les organométalliques. Seront également pris en considération les dossiers de candidats ayant des intérêts en recherche dans un domaine interdisciplinaire rattaché aux organométalliques. Le candidat choisi participera à l'enseignement de Chimie générale ainsi qu'à d'autres cours de 2e (undergraduate courses) et de 3e cycles (graduate courses). L'enseignement se fera en anglais mais également en français : la faculté d'enseigner dans les deux langues constitue un avantage certain. Le salaire offert pourra aller jusqu'à $ 17,500, suivant l'expérience du candidat. Le poste est offert de préférence à partir du 1er septembre 1974, mais il est possible de s'entendre sur une date convenant plus aux candidats. Les candidats devront adresser un curriculum vitæ complet ainsi que l'adresse de personnes pouvant les recommander à M. le Professeur H. H. Baer, Directeur, Département de Chimie, Université d'Ottawa, Ottawa, Canada K1N 6N5.

Bulletin de la Société Chimique de France

mars-avril 1974

SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

Wozniak (M.) et Nowogrocki (G.). Méthode potentiométrique générale d'étude des complexes mixtes (Mise au point) 435

Auvray (J.) et Lamotte (A.). Chromatographie sur couches minces des acides dithiophosphoriques et de leurs sels de zinc 407

Beden (B.), Croissant (M.-J.) et Valensi (G.). Analyse cinétique de la réaction entre le tétrachlorure de zirconium et la vapeur d'eau 366

Bremard (C.), Nowogrocki (G.) et Tridot (G.). Le degré d'oxydation IV du ruthénium. Étude des espèces ioniques et de la précipitation de l'hydroxyde en milieu non complexant 392

Collin (G.), Dagron (C.) et Thevet (F.). Structure cristalline de LuSBr 418

Frit (B.) et Jaymes (M.). Synthèse et étude structurale des tellurates de bismuth 402

Gal (J.-F.), Elégant (L.) et Azzaro (M.). Basicité du groupement carbonyle. II. — Effet des substituants sur l'enthalpie de complexation des composés C_6H_5COX par le trifluorure de bore 411

Heindl (R.) et Loriers (J.). Synthèse d'oxysulfures de lanthanides $(LnO)_2S$ et de thorium ThOS, par action de la vapeur de soufre sur les oxydes, oxalates et oxycarbonates 377

Kergoat (R.), Mauguen (J.-M.) et Guerchais (J. E.). Ions bromés du molybdène VI. Réactions d'échange entre dioxodihalogéno-ions 397

Latrous (H.), Turq (P.) et Chemla (M.). Association et propriétés de transport des halogénures d'argent en solution diluée d'halogénures alcalins 371

Longchamp (Mme S.), Caullet (C.) et Libert (M.). Oxydation électrochimique du tétraphényl-1,2,3,5 pyrrole dans l'acétonitrile 335

Madelmont (C.) et Perron (R.). Étude du système laurate de sodium-eau par analyse thermique différentielle. III. — Les domaines d'existence, en présence d'eau, des phases du laurate anhydre 425

Madelmont (C.) et Perron (R.). Étude du système laurate de sodium-eau par analyse thermique différentielle. IV. — Les régions riches en eau 430

Marin (B.). Extraction des acides perchlorique et chlorhydrique par le système : oxyde de trioctylphosphine-xylène. 389

Mauret (P.), Fayet (J.-P.) et Maire (G.). Corrélations entre le moment dipolaire et les fréquences des vibrations de valence du groupe NO_2 379

Pillot (C.), Pascault (J.-P.) et Golé (J.). Nature des paires d'ions dans les solvants protoniques aminés 357

Pillot (C.) et Pascault (J.-P.). Solvatation des carbanions dans les solvants protoniques aminés 362

Torres (L.), Riba (Mlle M.-L.) et Mathieu (J.). Contribution à l'étude de l'oxydation en phase lipuide des hétérocycles azotés aromatiques par l'oxygène moléculaire. Dosage des produits d'oxydation de l'isopropyl-4 pyridine par chromatographie sur couche mince 415

Touzain (Ph.), Ayedi (H. F.) et Besson (J.). Cinétique d'oxydation des métaux alcalins par le dioxyde de soufre 421

Visse (F.) et Maréchal (E.). Influence de la température de polymérisation sur la réactivité des méthyl-3 et méthyl-4 styrènes en polymérisation cationique 387

Walter-Lévy (Mme L.), Groult (D.) et Visser (J. W.). Contribution à l'étude des sulfates basiques de cadmium. II. — Évolution thermique 383

SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE

Ramirez (F.) and Ugi (I.). Recent developments in oxyphosphorane chemistry. I. — Caged polycyclic oxyphosphoranes. II. — New methods of phosphorylation based on the oxyphosphorane concept 453

Brown (É.) et Racois (A.). Propriétés des enzymes immobilisées (Mise au point) 743

Accrombessy (G.), Blanchard (M.), Petit (F.) et Germain (J.-E.). Isomérisation des terpènes sur un catalyseur acide supporté. IV. — Cycloisomérisation du limonène . 705

Appriou (P.) et Guglielmetti (R.). Spiropyrannes benzodithioliques photochromes 510

Aubagnac (J.-L.), Jacquier (R.) et Ramos (Mlle M.-J.). Étude de la fragmentation des pyrazolines-2 en spectrométrie de masse 737

Balta (Mme E.). Contribution à l'étude de la réaction de quaternisation des colorants azoïques hétérocycliques ... 577

Barthélémy (M.) et Bessière-Chrétien (Mme Y.). Étude en série diméthyl-6,6 bicyclo-(3,1,1) heptènique-2,10. Hydroboration 600

Béjannin (C.), Lanchec (G.) et Blouri (B.). Sur la chloration dirigée des hydrocarbures. III. — Chloration des oléfines en phase gazeuse 661

Bisagni (É.), Marquet (J.-P.), Bourzat (J.-D.), André-Louisfert (J.) et Civier (A.). Furannes et pyrroles disubstitués en 2,3. XIII. — Synthèse de furo[3,2-c] pyridines substituées par divers groupements électro-attracteurs sur leur position 3 515

Bisagni (É.) et Rivalle (C.). Furannes et pyrroles disubstitués en 2,3. XIV. — Synthèse de chlorométhyl-2 et bromométhyl-2 carbalcoxy-3 furannes 519

Bouanane (A.), Lochon (P.) et Néel (J.). Thiocyanation des dianilines. I. — Résultats expérimentaux 641

Bouanane (A.), Lochon (P.) et Néel (J.). Thiocyanation des dianilines. II. — Discussion des résultats 649

Bouanani (H.) et Gayoso (J.). Études quantiques en série pyronique. II. — Application de la méthode de Hückel autocohérente $\omega'\omega''\beta$ et de la méthode semi-empirique de Pople à la description physicochimique d'une série de pyrones et benzopyrones 545

Bourson (J.). Études en série benzimidazolique. V. — Comportement de la méthylène-2 diméthyl-1,3 benzimidazoline; réactions d'alkylation et d'acylation 525

Brault (J.-F.) et Chabrier (P.). Passage des dérivés du P(III) aux dérivés du P(V) par action de l'oxyde de triméthylamine. I. — Dioxaphospholanes et dioxaphosphorinanes-1,3,2 677

Bucourt (R.) et Dubé (J.). Déconjugaison des cétones insaturées stéroïdes par l'intermédiaire de leurs énamines. 479

BUZAS (A.), COSSAIS (F.) et JACQUET (J.-P.). Synthèse de dérivés de la famille des benzo-[*a*]quinolizines. IV. — Synthèse et identification de lactames diisoquino pyrimidiniques 693

COMEAU (L.-C.) et BRAUN (J.-A.). Sur la structure d'un hétéroside commun à quelques mimosacées de l'ouest africain. I. — Structure de l'aglycone : études préliminaires 716

COMEAU (L.-C.) et BRAUN (J.-A.). Sur la structure d'un hétéroside commun à quelques mimosacées de l'ouest africain. II. — Structure de l'aglycone : position et stéréochimie des fonctions 721

COMMEREUC (D.) et CHAUVIN (Y.). Télomérisation du butadiène par le méthanol en présence de catalyseur homogène au palladium et au nickel 652

DAOUD (A.) et PERRET (R.). Préparation de chlorures doubles de cadmium et d'ammoniums monosubstitués (Note de laboratoire) 657

DARCHEN (A.) et PELTIER (D.). Réduction électrochimique des *p*- ou *o*-nitranilines N-substituées. Mécanisme de formation des benzimidazoles 673

DÉLÉRIS (G.), DUNOGUES (J.) et CALAS (R.). Réduction de l'oxyde de triphénylphosphine par des disilanes chlorés issus de la synthèse industrielle des méthylchlorosilanes (Note de laboratoire) 672

DENIVELLE (L.) et HUYNH ANH-HOA. Contribution à l'étude des phénols polyfluorés. I. — Sur l'oxydation ménagée du pentafluorophénol 487

DENIVELLE (L.) et HUYNH-ANH-HOA. Contribution à l'étude des phénols polyfluorés. II. — Aroxycyclohexadiénones fluorées formées par réaction d'échange et par action des radicaux aroxyles sur les phénols fluorés 491

DUCHON D'ENGENIÈRES (M. †), MIOCQUE (M.), MALDONADO (J.) et ÉTIENNE (J.). Réactivité des alcools acétyléniques. IX. — Étude du produit de cyclisation du méthyl-3 diéthylamino-5 pentyn-1 ol-3 658

ESCALE (R.), PETRUS (F.) et VERDUCCI (J.). Synthèse et caractérisation d'hydroxy-5 isoxazolines-2 725

FILLION (Mme H.), BOUCHERLE (A.) et LUU DUC (C.). Réarrangement en milieu acide du méthyl[hydroxy-2 phényl-2 (méthoxy-4' phényl)-2] éthylsulfoxyde en diphényl-2,5, di(méthoxy-4' phényl)-3,4 furanne 734

FILLION (Mme) et TRANQUI (D.). Configuration relative de méthyl (hydroxy-2, diaryl-2,2) éthyl sulfoxydes 484

FOURNARI (P.) et MEUNIER (P.). Recherches en série hétérocyclique. XXII. — Synthèse des bromo thiéno[2,3-*b*] thiophènes 583

GAUX (B.) et LE HENAFF (P.). Déiodation partielle de composés polyiodés sous l'action de $LiAlH_4$ 505

GAYOSO (J.), BOUANANI (H.) et BOUCEKKINE (A.). Études quantiques en série pyronique. I. — Application de la méthode de Hückel autocohérente $\omega'\omega''\beta$ et de la méthode semi empirique de Pople à une série de pyrones et benzopyrones : comparaison de ces méthodes 538

GAYOSO (J.), BOUANANI (H.) et BOUCEKKINE (A.). Études quantiques en série pyronique. III. — Spectres électroniques d'une série de pyrones et de benzopyrones 553

GELAS-MIALHE (Y.), HIERLE (R.) et VESSIÈRE (R.). Réactivité thermique de méthoxycarbonyl-2 aziridines 709

GORGUES (A.). Obtention des aldéhydes ou des cétones à partir de leurs acétals sous l'action de l'acide formique (Note de laboratoire) 529

GROSJEAN (D.), MASCLET (P.) et MOUVIER (G.). Potentiels d'ionisation des alcènes. II. Aptitude prévisionnelle des PI à évaluation de constantes de stabilité de complexes alcène-métal et de complexes de transfert de charge 567

GROSJEAN (D.), MASCLET (P.) et MOUVIER (G.). Potentiels d'ionisation des alcènes. III. — Relations entre les PI, les vitesses d'additions électrophiles et la réactivité des alcènes en pollution atmosphérique 573

HASSANALY (Mme P.), VERNIN (G.), DOU (H. J. M.) et METZGER (J.). Sur le mécanisme d'une réaction de pseudo-Gomberg. Réaction des amines aromatiques avec les nitrites d'alcoyle en présence de solvants aromatiques. (Note de Laboratoire) 560

HEYMÈS (R.), AMIARD (G.) et NOMINÉ (G.). Accès par synthèse totale aux analogues de la Céphalosporine C. II. — Lactone de la désacétylcéphalotine 563

JAUBERT (Mlle M.), MAZET (M.) et YVERNAULT (T.). Formation directe d'oxétannes par pyrolyse de diols biprimaires en présence de catalyseurs 595

LAITEM (L.), CHRISTIAENS (L.) et LLABRES (G.). Étude de la cyclisation d'acides β [benzo(*b*)séténiényl] propioniques 681

LE GUILLANTON (G.). Étude de la réduction électrochimique de systèmes hétérocycliques oxygénés insaturés. I. — Réduction des phényl (ou méthyl)-6 hydroxy (ou méthoxy)-4 pyrones-2 627

LEROY (C.), MARTIN (M.) et BASSERY (L.). Étude des produits de pyrolyse des bromures d'alkyl-1 thionia-1 bromométhyl-2 cyclopentane 590

MAURY (G.) et CROMWELL (N. H.). Réactivité des systèmes allyliques des benzyl-2 indène et benzylidène-2 indane ... 623

MAZARGUIL (H.) et LATTES (A.). Énamines de la *n*-méthyl et *n*-phényl pipérazine. IX. — Sulfones d'aminodiènes 500

MELENDEZ (E.) et PARDO (Mme C.). Préparation de chlorures allyliques métamères à partir des alcools tertiaires correspondants 632

MEUNIER (P.) et FOURNARI (P.). Recherches en série hétérocyclique. XXIII. — Synthèse des iodo thiéno[2,3-*b*] thiophènes 587

MOISAN (B.) et ROBERT (A.). Action d'organomagnésiens sur les gem-dicyano époxydes : synthèse et stéréochimie d'α-céto α-cyano époxydes et d'α-imino α-cyano époxydes 701

NGUYEN KIM SON, PINEL (R.) et MOLLIER (Y.). LXIX. — Composés sulfurés hétérocycliques. Synthèse et structure d'amino-2 thioaroyl-5 thiophènes diversement substitués 471

NGUYEN THANH THUONG et CHABRIER (P.). Nouvelle méthode de préparation de la phosphorylcholine, de la phosphorylhomocholine et de leurs dérivés 667

OLIVIER (M.) et MARÉCHAL (E.). Étude de monomères halogénés et de leur polymérisation cationique. III. — Polymérisation et copolymérisation cationiques des fluoro-6 et chloro-6 indènes. Comparaison avec le bromo-6 indène 696

OLIVIER (M.) et MARÉCHAL (E.). Étude de monomères halogénés et de leur polymérisation cationique. IV. — Préparation, homopolymérisation et copolymérisation cationiques du (dichloro-4,7 indène) 699

PERRIOT (P.) et GAUDEMAR (M.). Réactivité des esters d'alcools α-acétyléniques γ-bromés. I. — Action des magnésiens aliphatiques saturés 685

PERRIOT (P.) et GAUDEMAR (M.). Réactivité des esters d'alcools α-acétyléniques γ-bromés. II. — Action des magnésiens d'alcynes et des magnésiens propargyliques .. 689

PERSON (H.), FAYAT (C.), TONNARD (F.) et FOUCAUD (A.). Cycloaddition des diacylaminonitrènes sur les oléfines : interprétation de l'effet des substituants 635

PETIT (L.) et SONNIER (M.). Synthèse de l'(hydroxy-4' phénylthio)-4 phényléthylamine (thyronamine soufrée) et de son homologue inférieur (Note de Laboratoire) 477

RAULET (C.). Synthèse de composés conjugués renfermant un groupement $CCl_2 = C(C_6H_5)$: vinylogue et éthynylogue de l'α-phényl β,β-dichloroacroléine et α-phényl β,β-dicjlorovinylcétones; préparation de dichlorométhylène-4 4*H*-naphtalénones-1 531

RENÉ (L.), BUISSON (J.-P.) et ROYER (R.). Réactions induites par le chlorhydrate de pyridine. XVI. — Sur la désalcoylation des dérivés Bz-méthoxylés de nitriles et amides coumariliques (Note de Laboratoire) 475

RICART (G.). Réduction des oximes de dérivés carbonylés α-éthyléniques par l'hydrure double d'aluminium et de lithium 615

SAINT-RUF (G.), PERCHE (J.-C) et HIEN (D. P.). Synthèse, structure et propriétés biologiques de quelques indolo [2,3-*j*]benzacridines et de quelques dihydroindolobenzophénarsazines 521

SANTELLI (C.) et BERTRAND (M.). Hydrolyse de tosylates de gem-dibromocyclopropylcarbinyle 605

TANGUY (L.), LECLERCQ (M.), BILLARD (J.) et JACQUES (J.). Recherches sur les substances mésomorphes. IV. — Dérivés du *trans* stilbène et du *trans* hexahydrochrysène (Note de Laboratoire) 640

TEXIER (F.), GUENZET (J.) et DERDOUR (A.). Effets de solvants : étude cinétique de l'hydrolyse acide de monoesters en solvants mixtes 495

YALA-LUTOKANU (T.), JENNER (G.) et DELUZARCHE (A.). Copolymérisation radicalaire de l'indène sous hautes pressions 609

Directeur de la publication : Lucien Ducret, rédacteur en chef.
Imprimerie Durand, 28600 Luisant, France (1974).

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., Mme, Mlle * (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 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 biochimie)	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 verser .....F

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 3e 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 .....

L'équipement des industries chimiques en France

La croissance de l'industrie chimique en France a, pour corollaire, le développement de l'industrie d'équipement et de la demande d'installations complètes. On peut distinguer parmi les constructeurs :

— Ceux qui produisent des matériels spécifiques destinés à une opération élémentaire de génie chimique (broyage, filtration, évaporation, centrifugation, etc...), matériels qui viennent ensuite s'intégrer à une unité de fabrication,

— Les sociétés, en petit nombre, qui sont en mesure de concevoir et de réaliser l'installation complète d'une usine chimique.

Ces sociétés font, bien entendu, appel aux constructeurs de matériels spécifiques mais également à d'autres professions : chaudronnerie, tuyauterie industrielle, robinetterie, construction de pompes, ainsi que mesure, contrôle et régulation.

En outre, elles incorporent à leurs livraisons des prestations de service : études, montage, formation du personnel. Enfin, elles travaillent en liaison étroite avec les industriels de la chimie qui sont détenteurs de procédés, notamment lorsqu'elles répondent à des appels d'offres en provenance de l'étranger et agissent en qualité de « contractor ».

Malgré ces différences, il y a une réelle unité entre constructeurs de matériels élémentaires et vendeurs d'installations complètes, qui résulte de leur commune appartenance aux industries mécaniques et du fait qu'ils s'adressent au même marché.

*
* *

Il est commode de définir la situation d'une profession par quelques données numériques : chiffre d'affaires, commandes, commerce extérieur annuels.

Malheureusement, l'année n'est pas, en la matière, une unité de mesure significative : d'une part, la prise de commandes ou la facturation au cours d'une année d'une importante installation complète peut fausser les comparaisons et d'autre part, alors que certains matériels de série sont vendus presque à lettre lue, les délais qui s'écoulent entre la commande et la mise en route d'une installation atteignent souvent trois ans.

Sous cette réserve, on peut dire que le chiffre d'affaires de l'année 1972 de la seule profession : constructeurs de matériels pour industries chimiques et pharmaceutiques a été de 489 181 000 F et que le chiffre des commandes s'est élevé à 682 117 000 F.

Les commandes enregistrées dans l'année sont, en général, supérieures au chiffre d'affaires.

Depuis longtemps, les constructeurs ont pris pied sur le marché international. Celui-ci est d'abord un stimulant car il exige techniques et prix compétitifs et, ensuite seulement, un régulateur qui permet d'absorber les grandes variations d'un marché national, au reste relativement étroit.

Entre 1969 et 1972, le pourcentage du chiffre d'affaires exporté a varié de 45 à 70 % avec une moyenne pondérée de 55 %.

Un certain équilibre règne entre les différentes zones de clientèle : l'Europe occidentale, les pays de la zone franc, les pays de l'Est, le reste du monde se partagent nos exportations.

Pendant plusieurs années, les pays de l'Est sont venus en tête allant jusqu'à absorber 40 % de nos ventes à l'étranger en 1967. Ils sont actuellement à absorber 20 % en 1972. En francs constants, le chiffre d'affaires a augmenté de 30 % de 1969 à 1972. Les commandes n'ont, elles, progressé que de 10 %.

En dehors des sociétés organisées pour la vente d'installations complètes, qui sont naturellement très actives à l'exportation, un certain nombre de constructeurs de matériels élémentaires ont constitué des groupements d'exportateurs qui offrent, avec succès, à l'étranger des gammes de matériels complémentaires les uns des autres.

Les importations sont toujours restées inférieures aux exportations. Le taux de couverture des premières par les secondes a oscillé au cours des sept dernières années de 213 % maximum atteint en 1968, à 153 % en 1972.

Quelles sont les perspectives d'évolution des industries d'équipement de la chimie dans les années à venir ?

A l'échelon mondial (source O.C.D.E.) la production d'équipements pour les Industries Chimiques place la France en 4e position derrière l'Allemagne Fédérale, les U.S.A. et l'Italie, en 1971. (Les résultats du Japon n'y apparaissent pas.)

Il est indéniable que la profession a été stoppée depuis deux ans dans son évolution par une conjoncture défavorable, et ceci à l'échelon mondial. Il apparaît cependant que le creux de la vague est dépassé et que les commandes reprennent peu à peu.

Les résultats de l'année 1973 ne sont pas encore connus, mais on peut prévoir que 1974 sera plus favorable.

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).

10e CONFÉRENCE INTERNATIONALE DES ARTS CHIMIQUES

140e 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.