

40 Réunions

Division de chimie analytique : Journée sur les électrodes spécifiques et membranes liquides du vendredi 13 septembre 1974, à Clermont-Ferrand

Journées des Sections de l'Ouest, du mardi 2 et du mercredi 3 juillet 1974, à Brest

45 Communiqués

Division de chimie analytique

Division de chimie organique : Notes sur le Groupe d'étude de la chimie des glucides. Journées de chimie organique d'Orsay (modèle de présentation des résumés)

Division de l'enseignement de la chimie

Section d'Orléans : Journée sur l'application de l'E.S.C.A.

46 Nouveaux Membres

47 Nécrologie (Pierre Souchay)

48 Compte rendu des séances des Sections régionales

49 Demandes et offres diverses

51 Sommaires des fascicules de Mai-Juin 1974 du B.S.C.F.

Réunions

Division de chimie analytique

Journée sur les électrodes spécifiques et membranes liquides

Cette Journée se tiendra le vendredi 13 septembre 1974 à l'Université de Clermont-Ferrand à partir de 9 heures. Le programme comporte deux conférences et diverses communications précédant une discussion générale sur les problèmes théoriques et pratiques posés par ce type de matériels, en particulier dans le domaine de la chimie analytique. L'Université étant éloignée du centre de la ville, le repas de midi sera pris sur place (prière de remplir la fiche d'inscription de la page 53 qui devra être envoyée à M. R. Gaboriaud, Laboratoire de physico-chimie des solutions, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05).

Résumés des conférences

Ion selective electrodes based on neutral organic ligands,
par M. W. Simon.

Of the different types of ion selective membrane electrodes known so far, liquid membrane sensors based on electrically neutral ligands (e.g. valinomycin, macroretroliodes) offer a wide range of accessible ion selectivities. On the basis of model calculations, a new type of electrically neutral, lipophilic molecules was designed and synthesized. By incorporating these ligands in P.V.C. membranes, ion selective electrodes responsive to Ca^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ and Li^+ with life times of more than one year may be obtained.

The theoretical treatment of the E.M.F.-response of such electrodes has progressed so far that expressions describing selectivity, linear response characteristics, and detection limit may be derived.

These new ion carriers are perfectly suited for use as components in ion selective mini- and microelectrodes and are especially attractive in biomedical applications.

(Department of organic chemistry, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Switzerland).

Électrochimie des électrodes à échangeur d'ions liquide. Étude particulière de l'électrode Orion spécifique de l'ion Ca^{2+} ,
par M. C. Gavach.

Après avoir rappelé l'origine des potentiels de membrane, on expose pour les membranes liquides échangeuses d'ions les grandes lignes des études électrochimiques à courant nul (potentiel mono-ionique et bi-ionique, couches doubles interfaciales) et sous contrainte électrique (transport d'ions, surtensions interfaciales, comportements non ohmiques).

On présente ensuite les principaux résultats d'une étude réalisée avec l'électrode Orion spécifique de l'ion Ca^{2+} . Ces travaux permettent de rendre compte de l'interférence des ions alcalins sur la réponse de l'électrode lors de mesures potentiométriques ainsi que des effets de rectifications observées également en présence d'ions alcalins lors de mesures voltampérométriques.

(Département physico-chimie des interfaces, B.P. 5051, 34033 Montpellier Cedex).

Résumés des communications

Dosage potentiométrique des nitrates dans les eaux au moyen d'électrodes sélectives,
par MM. J. Mertens, P. Van den Winkel, D. L. Massart.

Nous avons comparé deux méthodes d'analyse de nitrates au moyen d'électrodes sélectives. En premier lieu nous avons étudié l'application d'une électrode sélective à nitrate, du type échangeur d'ions liquide, au dosage des nitrates dans les eaux à faible concentration (0,5-5 ppm). Une électrode à fluorure a été choisie comme électrode de référence et les interférences possibles ont été étudiées.

Pour les eaux contenant un excès d'ions interférants, comme par exemple l'eau de mer, une extraction sur colonne de charbon actif était nécessaire. La méthode d'addition d'incrémentes connus, tenant compte de la pente réelle, est proposée pour la zone de basse concentration où la relation entre le potentiel et le logarithme de l'activité n'est plus linéaire.

La deuxième méthode est basée sur l'utilisation d'une sonde d'ammoniacale à membrane uniquement perméable aux gaz. Les nitrates sont déterminés après réduction en ammoniacale. Différentes méthodes de réduction ont été étudiées. La réduction homogène ne donnant pas de résultats satisfaisants, nous avons dû recourir à des méthodes de réduction hétérogène aux poudres d'alliages métalliques. Les différentes méthodes et la méthode préférée sont décrites. L'influence du pH sur la réduction, la quantité de la poudre réductrice et l'absorption des ions à la surface des particules métalliques sont commentées. La sonde d'ammoniacale étant moins sujette aux interférences d'ions et étant utilisable dans toutes les eaux avec une limite de détection correspondant à une concentration d'environ 70 ppb de nitrates, est préférée à l'électrode à nitrate.

Transport sélectif de cations alcalins à travers des membranes liquides à l'aide des cryptates,

par MM. M. Kirch et J. M. Lehn.

Les diaza polyoxa macrobicycles synthétisés par B. Dietrich et J. P. Sauvage (1), transportent les cations alcalins (Na^+ , K^+ , Cs^+), à travers des membranes épaisses constituées par un petit volume de liquide organique (chloroforme, toluène) séparant deux phases aqueuses. La force motrice du transport est un gradient de concentration entre les phases aqueuses.

Les vitesses de transport dépendent des constantes de stabilité des complexes, du pH des solutions aqueuses, du gradient de concentration en cation, de la concentration en ligand dans la membrane et de la lipophilie de l'anion lié au cation.

Les sélectivités de transport ($V_{\text{Ca}^{2+}}/V_{\text{Ca}^{2+}}$) des ligands sont comparables à la sélectivité de la valinomycine dans le même système. Les composés couronnes de Pedersen (2) testés sont plus sélectifs. La sélectivité de transport dépend de la sélectivité de complexation; dans le cas des cryptates, elle dépend aussi du pH des phases aqueuses, et des équilibres de distribution eau/phase organique dans le cas des composés couronnes.

La vitesse de transport est proportionnelle à la concentration en complexe dans la membrane.

(1) B. Dietrich, J. M. Lehn et J. P. Sauvage, *Tetrahedron Letters*, 1969, **34**, 2885.

B. Dietrich, J. M. Lehn et J. P. Sauvage, *Tetrahedron Letters*, 1969, **34**, 2889.

B. Dietrich, J. M. Lehn et J. P. Sauvage, *Tetrahedron*, 1973, **29**, 1647.

J. M. Lehn, *Structure and Bonding*, 1973, **16**, 1.

(2) C. J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 7017.

(Institut de Chimie, 1, rue Blaise-Pascal, 67 Strasbourg).

Comportement de l'électrode à membrane de sulfure d'argent en milieu organique et application au titrage potentiométrique des thiols,

par MM. F. Peter et R. Rosset.

Le comportement de l'électrode à membrane de sulfure d'argent Orion 94-16 a été étudié en milieu éthanol-benzène 2 : 1. La réponse aux ions argent et aux ions sulfure est rapide, reproductible et nernstienne dans un large domaine de concentration (environ 5.10^{-6} M). Par ailleurs l'électrode est indicatrice de la concentration des thiols en raison de l'insolubilité des thiolates d'argent. Nous avons déterminé les courbes d'étalonnage de différents thiols aliphatiques primaires, secondaires et tertiaires et d'un thiol aromatique. La réponse de l'électrode est assez lente et ne suit pas toujours les prévisions théoriques. Toutefois, nous montrons qu'elle peut parfaitement être utilisée pour suivre par potentiométrie à courant nul la précipitation des thiols et des mélanges thiols- H_2S par l'argent (1). Les sauts de potentiel observés au point équivalent sont comparables à ceux obtenus avec une électrode argent-sulfure d'argent classique sans avoir les inconvénients d'emploi de cette électrode. Dans le cas des réponses nernstiennes le traitement des courbes de titrage a permis de calculer les produits de solubilité apparents de quelques thiolates d'argent.

Enfin nous indiquons quelques causes d'erreur dans le titrage de H_2S et des thiols par l'argent, erreurs dues à la réaction chimique de titrage et non au fonctionnement de l'électrode à membrane de sulfure d'argent.

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

Application des électrodes de verre sensibles aux cations alcalins à la mesure des enthalpies libres de transfert,
par MM. Y. Pointud, J. Juillard, J.-P. Morel et L. Avedikian.

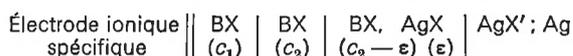
Après un bref rappel de la nature et des propriétés de ces électrodes, on montre qu'elles fonctionnent de façon parfaitement réversible, en milieu hydroorganique. Les sélectivités respectives pour H^+ , NH_4^+ et les cations alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) sont considérées. Des cellules galvaniques formées d'une de ces électrodes et d'une électrode Ag, AgCl sont utilisées pour la mesure des enthalpies libres de transfert des chlorures alcalins de l'eau aux mélanges hydro-organiques. La méthode est justifiée, moyennant quelques hypothèses, sur la base de la théorie d'Eisenman, du fonctionnement de l'électrode de verre. Une conséquence importante de la théorie, l'invariance avec le solvant de la tension de la cellule galvanique en solution saturée, est vérifiée sur quelques exemples.

La méthode est simple et rapide. Elle a permis l'obtention de nombreuses valeurs d'enthalpie libre de transfert dans une dizaine de mélanges hydroorganiques. Elle conduit, là où des études ont été effectuées, par d'autres auteurs, à des résultats comparables à ceux obtenus par des mesures de tension de cellules comportant des électrodes à amalgame, des mesures de pression de vapeur, de solubilité ou de potentiel de demi-vague en polarographie.

(Laboratoire d'étude des interactions solutés-solvant, Université de Clermont-Ferrand, 63 Aubière).

Détermination des nombres de transport ionique au moyen d'électrodes ioniques spécifiques,
par G. Douhéret * et G. Biedermann **.

Il est possible de déterminer les nombres de transport ionique d'un électrolyte BX à l'aide de la cellule galvanique suivante :



où l'électrode indicatrice est réversible par rapport à l'un quelconque des ions de l'électrolyte.

Si nous la supposons réversible à l'ion B^{2+} , nous obtenons pour le nombre de transport de l'ion négatif X^{-} , l'expression :

$$t_{X^{-}} = \frac{z.F}{2.RT} \cdot \frac{d[E(c_1) - E(c_2)]}{d \log a_{BX}}$$

$E(c_1)$ et $E(c_2)$ sont les f.é.m. correspondant aux cellules galvaniques pour lesquelles $c_1 < c_2$ et $c_1 = c_2$ respectivement.

Cette équation peut encore se présenter sous la forme d'une expression polynomiale de degré n en $\log a_{BX}$, où a_{BX} est l'activité de l'électrolyte étudié.

Des mesures ont été faites à l'aide d'électrodes à membrane de verre, réversibles aux ions Na^+ et Li^+ . On a pu, de cette manière, obtenir les nombres de transport des électrolytes $NaClO_4$, $NaCl$ et $LiClO_4$ dans un vaste domaine de concentrations : $0,5 M \leq c_1 \leq 3,0 M$, c_2 étant pris égal à $3,0 M$.

(* Laboratoire de chimie générale, U.E.R. Sciences de Clermont-Ferrand, B.P. 45, 63170 Aubière et ** Oorganisk Kemi, Kungl. Tekniska Högskolan Fack, S-100 44 Stockholm 70, Sverige).

Journées des Sections de l'Ouest Brest, 2 et 3 juillet 1974

Ces journées se tiendront à l'U.E.R. des Sciences de l'Université de Bretagne-Occidentale de Brest (6, avenue Le Gorgeu).

Division de chimie organique

Mardi 2 juillet 1974

A partir de 9 heures :

(1) MM. M. Baboulène et G. Sturtz :
Sur l'étude stéréochimique d'aminométhyl-1 benzoyl-2 cyclopropanes.

(2) MM. J. Bonnic, H. Bouget et J. Huet :
Obtention de phényl-1 pyrroline-3 par déshydratation d'amino-alcools éthyléniques.

(3) Mme A. Sauleau, MM. J. Sauleau, H. Bouget et J. Huet :
Préparation de quelques vinylaziridines : étude préliminaire de leurs isomérisations.

(4) MM. J. Sauleau, H. Bouget et J. Huet :
Condensations d'amines et de quelques époxydes primaires-tertiaires α -éthyléniques.

(5) MM. F. Texier, M. F. Chasle-Pommeret et A. Foucaud :
Synthèse d'oxazines par cycloaddition d'un sel de céténiminyl-phosphonium sur un anion mésomère.

(6) MM. J. C. Clément et G. Sturtz :
Synthèse et polycondensation de diols phosphonates. Application à l'ignifugation des polyuréthanes.

A 14 h 30 :

Conférence de M. S. Julia (Directeur de Recherche, C.N.R.S.) :
Synthèse de diverses formes masquées du groupe carbonyle à partir de carbanions d'éthers ou de sulfures et d'ylures d'ammonium ou de sulfonium β, γ -insaturés portant une fonction auxiliaire.

A partir de 16 heures :

(7) MM. B. Castro et R. Boigegrain :
Nouvelle formation de spiroposphoranes par réaction du couple TDAP- CCl_4 sur les polyols.

(8) MM. J. Devillers, D. Houalla, T. Mouheich et R. Wolf :
Pentacovalence du phosphore par fermeture intramoléculaire.

(9) MM. Nguyen Thanh Thuong et P. Chabrier :
Nouvelle méthode de préparation des dérivés monosubstitués de l'acide orthophosphorique.

(10) M. F. Mathey :
Les phospholes, un exemple de contrôle angulaire des propriétés chimiques d'un phosphore tricoordiné.

(11) M. E. M. Gaydou :
Application des constantes de couplage phosphore-proton à l'étude de la stéréochimie de la réaction de Perkow.

(11 bis) MM. M. Dreux, Y. Leroux et P. Savignac :
Le benzo-4,5 phénoxy-2 dioxaphospholane-1,3,2, nouveau réactif de réduction des sulfoxydes.

Mercredi 3 juillet 1974

9 heures, Conférence de J. F. Labarre (Maître de Recherche, C.N.R.S.) :

Analyse conformationnelle théorique de quelques composés moléculaires du phosphore. Calcul CNDO/2 et expériences.

A partir de 10 h 30 :

(12) MM. B. Marszak, M. Simalty et H. Seuleiman :
Nouvel accès aux carbures alléniques à partir des oxydes ou des sulfures de phosphines acétyléniques.

(13) MM. P. Vuillefroy de Silly, J. P. Paugam et G. Sturtz :
Préparation et réactivité chimique de phosphonates β, γ -acétyléniques.

(14) Mme J. Seyden :
Effet de cation et de température sur la stéréochimie de la réaction de Horner-Emmons (résumé non parvenu).

(15) M. B. Deschamps :
Régiosélectivité d'attaque des anions en α du phosphore sur les α -énones (résumé non parvenu).

A partir de 14 h 30 :

(16) M. Vaultier, Mme R. Danion-Bougot, MM. D. Danion et R. Carrie :
Réaction des aziridines, ylures d'azométhine potentiels, avec des ylures du phosphore, des ylures du soufre et divers nucléophiles. Possibilités de synthèses hétérocycliques.

(17) MM. H. Christol, H. J. Cristau et M. Soleiman :
Hydrolyse basique de sels de phosphoniums.

(18) MM. B. Corbel, J. P. Paugam et G. Sturtz :
Action d'organolithiens sur des phosphates et phosphoramidates allyliques. Applications en synthèse.

Division de chimie physique et chimie minérale

Mercredi 3 juillet 1974

A partir de 10 h 30 :

(19) MM. G. Le Borgne et D. Grandjean :
Étude structurale d'un complexe du fer carbonyle avec la 2-mercapto pyridine.

(20) MM. R. Kergoat et J. E. Guerchais :
Effet « trans » de la liaison multiple niobium-oxygène dans des oxo-chloro(dicétonato)niobates V.

(21) M. Guerillot :
Études conformationnelles et interprétation de propriétés physico-chimiques à l'aide de la méthode de Hückel étendue aux électrons de valence s, p et d.

(22) MM. A. Meerschaut et J. Rouxel :
Obtention et structure du séléniure $NbSe_3$.

(23) Mlle M. Th. Youinou et M. J. E. Guerchais :
Stéréochimie de quelques nitratocomplexes de métaux de transition avec des anions organophosphorés.

Résumés des communications

1. *Sur l'étude stéréochimique d'aminométhyl-1 benzoyl-2 cyclopropanes,*
par MM. M. Baboulène et G. Sturtz.

Nous avons décrit récemment la synthèse d'aminométhyl-1 benzoyl-2 cyclopropanes 1



Certains composés ont montré, par ailleurs, une assez forte activité neuroleptique.

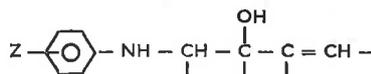
Connaissant les étroites relations qui existent entre la structure chimique et l'activité biologique, il nous a paru intéressant d'essayer d'approfondir l'étude stéréochimique de ces dérivés cyclopropaniques.

Nous développerons donc les diverses méthodes physicochimiques mises en jeu. L'analyse des résultats obtenus nous permettra d'autre part d'attribuer une structure privilégiée qui tient compte des différents centres conformationnels présents dans ces molécules.

(Laboratoire de chimie hétéroorganique, U.E.R. Sciences, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex).

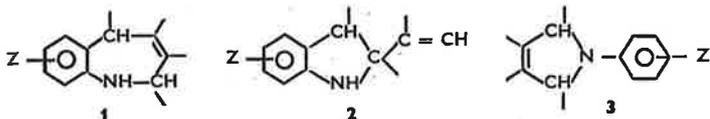
2. *Obtention de phényl-1 pyrroline-3 par déshydratation d'amino-alcools éthyléniques,*
par MM. J. Bonnic, H. Bouget et J. Huet.

Les amino-alcools du type :



se déshydratent sous l'action d'hydracides en solution aqueuse;

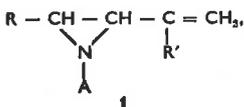
soit en benzo[b]azépine 1, pouvant se transformer dans certains cas en indoline 2, soit en phényl-1 pyrroline-3, 3.



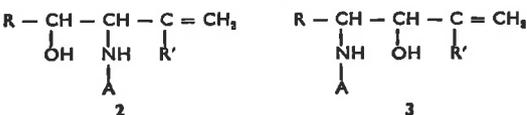
Ces deux voies réactionnelles sont compétitives et les proportions obtenues dépendent des substituants.
(Laboratoire de chimie pharmaceutique, boulevard du Professeur-Léon-Bernard, 35043 Rennes Cedex).

3. Préparation de quelques vinylaziridines; étude préliminaire de leurs isomérisations, par Mme A. Sauleau, MM. J. Sauleau, H. Bouget et J. Huet.

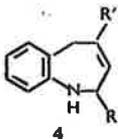
Les aziridines vinyliques du type 1 :



sont préparées par action de la dibromo triphényl-phosphine (1) sur des amino-alcools éthyléniques 2 et 3



A partir des amino-alcools thréo et érythro, il a été possible, dans certains cas, d'obtenir les aziridines de géométrie définie. Une étude préliminaire de leur stabilité fait apparaître les résultats suivants :
Les aziridines thréo s'isomérisent très facilement, par catalyse acide, en benzo[b]azépine 4, quand A = φ

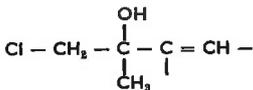


Cette transformation peut aussi être observée lors de la distillation pour certaines valeurs de R et de R'.
Les aziridines érythro sont stables dans les mêmes conditions expérimentales.

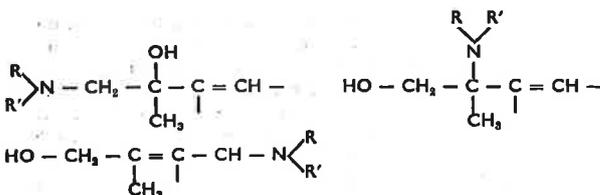
(1) I. Okada, K. Ichimura et R. Sudo, *Bull. chem. Soc. Jap.*, 1970, 43, 1185.
(Laboratoire de chimie pharmaceutique, boulevard du Professeur-Léon-Bernard, 35043 Rennes Cedex).

4. Condensations d'amines et de quelques époxydes primaires-tertiaires, α-éthyléniques, par MM. J. Sauleau, H. Bouget et J. Huet.

L'action d'amines primaires ou secondaires sur les chlorhydrines primaires, tertiaires (ou leurs époxydes) du type :



conduit principalement à trois types d'amino-alcools :

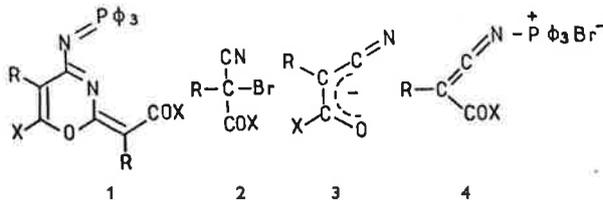


Les facteurs qui conditionnent les pourcentages relatifs de ces trois isomères : nature et géométrie des restes éthyléniques, classe, basicité et métalation éventuelle de l'amine, qualité du solvant sont discutés.
(Laboratoire de chimie pharmaceutique, boulevard du Professeur-Léon-Bernard, 35043 Rennes Cedex).

5. Synthèse d'oxazines par cycloaddition d'un sel de céténiminyl-phosphonium sur un anion mésomère, par M. F. Texier, Mmes M. F. Chasle-Pommeret et A. Foucaud.

Les oxazines 1 ont déjà été préparées par action de Pφ₃ sur les dérivés α-cyano α-bromo carbonyles 2 (α-cyano α-bromoester et α-cyano

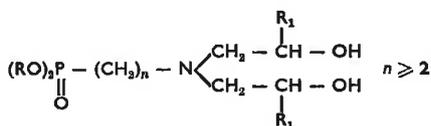
α-bromoimides). Nous montrons, dans le présent travail, que les anions mésomères 3, traités par Br₂Pφ₃, conduisent aussi aux oxazines 1. Lors de cette synthèse, un céténimine intermédiaire a pu être isolé, ce qui constitue un argument en faveur du mécanisme proposé, qui consiste en une cycloaddition entre l'anion mésomère 3 et le sel de phosphonium 4.



(Groupe de chimie structurale, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., Université de Rennes).

6. Synthèse et polycondensation de diols phosphonates. Application à l'ignifugation des polyuréthannes, par MM. J. C. Clément et G. Sturtz.

Diverses méthodes d'accès sont proposées pour préparer des diols phosphonates du type



Ces composés sont polycondensés seuls, ou en additifs avec d'autres polyols, sur divers diisocyanates.
Les polyuréthannes obtenus présentent de bonnes propriétés ignifuges. L'un d'entre eux notamment sera comparé au niveau des tests normalisés avec certains produits commercialisés.
(Laboratoire de chimie hétéroorganique, U.E.R. Sciences, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex).

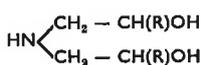
7. Nouvelle formation de spirophosphoranes par réaction du couple TDAP-CCl₄ sur les polyols, par MM. B. Castro et R. Boigegrain.

La trisdiméthylaminophosphine, en présence de CCl₄, réagit sur quelques diols-1,2, primaire-secondaire ou bi-secondaire, pour former soit des époxydes, soit des spirophosphoranes à liaison P—NMe₂.

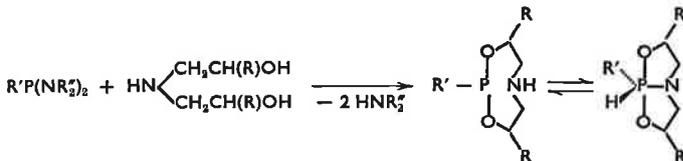
La réaction du couple TDAP-CCl₄ sur les α-amino-alcools, conduit soit aux sels d'alkoxyphosphonium, soit à la formation d'aziridines.
(Laboratoire de chimie organique II, Université de Nancy I, Case Officielle 140, 54037 Nancy Cedex).

8. Pentacovalence du phosphore par fermeture intramolécule, par MM. J. Devillers, D. Houalla, T. Mouheich et R. Wolf.

L'action de dérivés trifonctionnels du type

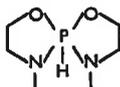


(R = H ou CH₃) sur des bis(dialcoylamino)alcoyl ou arylphosphanes R'—P(NR₂)₂ selon le schéma réactionnel :



conduit, par fermeture intramolécule, à des phosphoranes bicycliques à liaison P—H.

Une dizaine de composés de ce type ont été obtenus et étudiés sous différents aspects (stéréochimie, etc...). L'analyse conformationnelle (R.M.N. et R.X.) de ces dérivés et de spirophosphoranes du type :



montre que l'hybridation de l'atome d'azote n'est pas la même dans les deux séries. Plusieurs propriétés corroborent ce résultat.
(Équipe de recherche C.N.R.S. N° 82, Laboratoire de chimie-physique II, Université Paul-Sabatier, 31077 Toulouse Cedex).

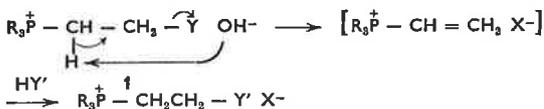
2. La réaction d'aziridines, ylures d'azométhine potentiels, avec les ylures de soufre est étendue à de nouveaux composés et conduit à des azétidines diversement substituées. La décarbométhoxylation de ces derniers composés à l'aide de la pipéridine permet la synthèse de nouvelles azétidines.

3. La réaction des mêmes aziridines avec les carbanions halogénés (exemple bromomalonate de méthyle) conduit également à des azétidines. La réactivité de ces carbanions halogénés est comparée à celle des ylures de soufre.

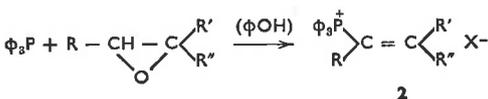
(Groupe de recherches de physicochimie structurale, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cedex).

17. *Hydrolyse basique de sels de phosphoniums*, par MM. H. Christol, H. J. Cristau et M. Soleiman.

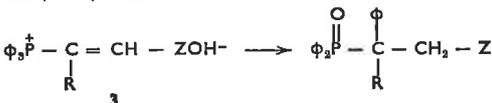
Les sels de phosphoniums 1, comportant certains substituants (Y = OH, OAc, Oφ, SET) sur le carbone en β de l'atome de phosphore sont décomposés par hydrolyse basique suivant un mécanisme E_{2a}, qui diffère du mécanisme S_N2P classique par le site d'attaque de l'ion hydroxyde :



L'étude de ce mécanisme E_{2a} a permis de mettre au point une nouvelle synthèse des sels de vinylphosphoniums 2 par réaction des phosphines tertiaires avec les époxydes :



L'hydrolyse basique des sels de vinylphosphoniums 2 et 3 et la possibilité de migration d'un groupe phényle (mécanisme S_N2P mig.) ont été étudiées en fonction des substituants Z (Z = alkyle, aryle, OR, SR, PR₂), ainsi que des substituants sur le carbone en α de l'atome de phosphore :



(Laboratoire de chimie organique E.N.S.C.M., 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier Cedex).

18. *Action d'organolithiens sur des phosphates et phosphoramidates allyliques. Applications en synthèse*, par MM. B. Corbel, J. P. Paugam et G. Sturtz.

Les phosphates et phosphoramidates d'allyle subissent de la part des organolithiens une substitution électrophile.

Suivant le dérivé organométallique, le cours de la réaction peut évoluer selon une prototropie ou une transposition.

L'oxanion phosphonate peut être le siège d'une nouvelle attaque électrophile pour donner un bianion.

Nous développerons les potentialités synthétiques de celui-ci. (Laboratoire de chimie hétéroorganique, U.E.R. Sciences, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex).

19. *Étude structurale d'un complexe du fer carbonyle avec la 2-mercapto pyridine*, par MM. G. Le Borgne et D. Grandjean.

Le complexe de formule brute C₂₃H₈O₁₂N₂S₂Fe₄, préparé par action de Fe₃(CO)₁₂ sur la 2-mercapto-pyridine, cristallise dans le système monoclinique (a = 9,053 Å; b = 10,812 Å; c = 29,27 Å; β = 97,02°), groupe spatial P 2₁/n, Z = 4. La structure a été affinée jusqu'à un facteur R de 0,041 pour 2 089 réflexions indépendantes. Les intensités ont été enregistrées sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4.

La structure moléculaire contient quatre atomes de fer liés deux à deux, ces liaisons étant pontées par des atomes de nature différente et présentant, de ce fait, des longueurs significativement différentes. De plus, un seul des deux cycles pyridine conserve un atome de soufre substitué en position 2, l'autre atome de soufre se trouvant tétra-coordiné aux quatre atomes de fer.

(Université de Rennes, Laboratoire de cristallographie, U.E.R. « Structure et Propriétés de la Matière », Avenue du Général-Leclerc, 35031 Rennes Cedex).

20. *Effet « trans » de la liaison multiple niobium-oxygène dans des oxochloro(dicétonato)niobates V*, par MM. R. Kergoat et J. E. Guerschais.

La possibilité de faire subir une hydrolyse ménagée au pentachlorure de niobium NbCl₅ a conduit par action de β-dicétones de formule

générale R — CO — CH₂ — CO — R' à isoler des oxochlorodicétonatoniobates V contenant l'ion [NbOCl₃(dicet)]⁻ (dicet : base conjuguée d'une β-dicéto). La stéréochimie autour de l'ion métallique de transition est discutée. Des études par résonance magnétique nucléaire du fluor (¹⁹F) et du proton (¹H) permettent de choisir dans certains cas l'arrangement relatif des différents coordinats. On met en évidence un fort effet « trans » de la liaison multiple niobium-oxygène terminal.

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

21. *Études conformationnelles et interprétation de propriétés physico-chimiques à l'aide de la méthode de Hückel étendue aux électrons de valence s, p et d*, par M. Guérillot.

La méthode E.H.T. est une méthode non itérative, donc d'un coût d'exploitation réduit. Sa mise en œuvre suppose la connaissance d'une géométrie moléculaire. Lorsque celle-ci est inconnue, le recours à une géométrie standard au sens de Pople ne laisse indéterminés que les angles de torsion et les tensions éventuels. Nous avons pu vérifier que l'étude de la variation de l'énergie totale, y compris la correction électrostatique de Schuster, permettait la détermination de ces paramètres géométriques.

La méthode E.H.T. fournit alors une distribution de charges nettes, vraisemblablement homothétique de la distribution réelle, mais, en raison de son caractère non itératif, en exagère les différences. Nous avons pu vérifier, sur de très nombreux composés appartenant à des séries très diverses, que la relation

$\mu_{\text{calc}} = 0,43 \mu_{\text{exp}}$ conduit à un accord très satisfaisant avec l'expérience.

Cette étude nous a permis, en outre, de formuler une procédure d'optimisation des paramètres de certains atomes au travers d'un calcul itératif.

La méthode E.H.T. permet la détermination d'une énergie moléculaire et, de ce fait, l'étude d'équilibres chimiques, tels que les forces acides. Ceci implique le calcul de l'énergie de solvation, dont nous avons proposé une détermination adaptée à la méthode E.H.T.

Les calculs ont porté sur les séries substituées du méthane, du benzène, de l'acide benzoïque, de l'acide diphenique, de la diphenimide, du bicyclo[2.2.2]octane et du ferrocène. Dans tous les cas, les moments dipolaires et les forces acides ont été interprétés de façon très satisfaisante.

Le programme E.H.T. utilisé, permettant des calculs sur base s, p, d et incluant les différentes corrections envisagées, est en cours de publication au Quantum Chemistry Program Exchange.

(Laboratoire de chimie théorique, Université de Rennes, B.P. 25 A, 35031 Rennes Cedex).

22. *Obtention et structure du séléniure NbSe₃*, par MM. A. Meerschaut et J. Rouxel.

Nous avons préparé NbSe₃ à partir des éléments pesés en quantité stœchiométrique, en tube scellé de silice, à 700 °C pendant 15 jours. NbSe₃ se présente sous forme de touffes fibreuses. Un cristal a été étudié sur diffractomètre automatique CAD 3 Nonius.

NbSe₃ cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial Pm : Z = 6

a = 10,006 Å; b = 3,478 Å; c = 15,626 Å = 109°30'

la structure a été déterminée à partir de 433 réflexions indépendantes. Le facteur de reliabilité s'abaisse à la valeur de R = 0,048 en fin d'affinement.

La structure peut se décrire sur la base d'un ensemble de prismes à base triangulaire se développant parallèlement à l'axe b. Le niobium présente une coordination trigonale prismatique : chaque atome de niobium est donc entouré de 6 atomes de sélénium. L'atome de Nb est également coordiné avec deux autres atomes de Se se trouvant dans le même plan que lui-même. Une discussion est faite dans le cadre général des chalcogénures de niobium.

(Laboratoire de chimie minérale, Faculté des Sciences, Nantes).

23. *Stéréochimie de quelques nitrato-complexes de métaux de transition avec des anions organophosphorés*, par Mlle M. Th. Youinou et M. J. E. Guerschais.

La liaison du coordinat nitrate à des ions métalliques pose en général des problèmes stéréochimiques intéressants dont l'origine peut être reliée aux différences de comportements susceptibles de se manifester dans un complexe. Qu'il soit bidentate symétrique ou dissymétrique, monodentate ou ponté, l'identification du mode de liaison n'est pas toujours aisée et les déductions basées sur la stéréochimie globale par l'étude des données spectroscopiques dans le visible en particulier ont parfois induit certains auteurs en erreur. Cependant, si les hypothèses relatives au nombre de coordination ne se sont pas toujours avérées exactes, la stéréochimie d'ensemble correspond en général à la géométrie globale décrite après étude par diffraction X. Le but de ce travail était de déceler le comportement de l'ion nitrate dans des complexes du type [Me(NO₃)L] avec Me^{II} = Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II} et les conséquences de la liaison à l'ion métallique de l'anion

γ -amino β -cétophosphonate

$L = [(C_2H_5O)_2POCHCOCH_2R]^-$
avec $R = N(CH_3)_2, N(C_2H_5)_2, N(CH_2)_4O, N(CH_2)_6$

Les résultats permettant la caractérisation de quelques complexes seront exposés.

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

Communiqués S.C.F.

Division de chimie analytique

Table ronde sur la chromatographie liquide

Les personnes qui désirent se procurer le compte rendu de la « Table ronde sur la chromatographie liquide » qui s'est tenue à Lyon, les 13 et 14 mars 1974, peuvent s'adresser à M. A. Lamotte, Laboratoire de chimie analytique, E.S.C.I.L., 43, boulevard du 11-Novembre, 69100 Villeurbanne (prix : 30 F).

Les chèques sont à libeller au nom de M. Alain Lamotte (sans mettre d'adresse).

Session d'initiation à la chromatographie liquide

Le Laboratoire de chimie analytique de l'E.S.C.I. de Lyon signale qu'il organise une session d'une semaine (du 24 au 28 juin 1974) d'initiation et perfectionnement en chromatographie liquide (cours, discussions libres, manipulation sur divers appareils). Les frais de participation à cette session (1 000 F) peuvent être déduits de la taxe payée pour la formation permanente.

En raison du nombre limité de places, les personnes intéressées doivent contacter très rapidement M. Porthault, Laboratoire de chimie analytique, E.S.C.I.L., 43, boulevard du 11-Novembre, 69100 Villeurbanne.

Division de chimie organique

Le Groupe d'étude de la chimie des glucides

Le passé

A l'instigation de M. Mester, un Groupe d'étude de la chimie des glucides a été créé en 1970 sous l'égide de la Société Chimique de France et de la Société de Chimie Biologique. A l'origine, « il entrait dans le cadre de la Division de chimie organique et avait pour but de réunir les chimistes des glucides et tout autre membre de la Société Chimique de France s'intéressant à la chimie des glucides ». La première réunion du Groupe a eu lieu le 17 avril 1970 dans les locaux de l'A.D.E.R.P. à la Faculté des Sciences d'Orsay et l'extrait suivant du procès-verbal de cette réunion apporte quelques informations sur ses activités et sur ses buts :

« M. le Professeur A. Horeau, Président de la Division de chimie organique de la Société Chimique de France a ouvert la séance en présence de 24 membres du Groupe. Il a exposé les raisons qui ont conduit à la création du groupe. »

« Les fonctionnaires du Groupe ont été élus à l'unanimité pour deux ans : M. le Professeur L. Mester, Président ; M. le Professeur F. Percheron, Secrétaire du Groupe. »

« Ensuite, le président élu a exposé le programme du Groupe :

(1) Invitation d'un conférencier chaque trimestre. Les conférences seront suivies d'un déjeuner et d'une réunion du Groupe.

(2) Coordination des réunions des Groupes anglais et français. Chaque année en Avril, comme jusqu'ici, le Groupe anglais organisera des réunions où les membres du Groupe français participeront aussi nombreux que possible. En Septembre, c'est le Groupe français qui organisera chaque année des manifestations, où nos collègues anglais prendront part. »

« M. le Professeur A. B. Foster, Président du Groupe anglais a transmis les meilleurs souhaits de son Groupe pour l'activité du Groupe français. M. Foster a été élu à l'unanimité premier membre d'honneur du Groupe. »

« M. le Professeur Horeau a rappelé que le Conseil de la Société Chimique de France a accepté le principe, permettant aux membres de la Société de Chimie Biologique et d'autres sociétés savantes, d'être membre du Groupe sans appartenir à la Société Chimique de France. Ce principe pourrait aussi résoudre le problème des publications dans le Bulletin de la Société Chimique de France et dans le Bulletin de la Société de Chimie Biologique, problème évoqué par M. le Professeur F. Percheron. »

Jusqu'à présent, aucune cotisation n'a été exigée et il suffisait, pour devenir Membre du Groupe, d'en adresser la demande à L. Mester.

Le présent

Actuellement, le Groupe compte 69 membres qui sont aussi bien des chimistes organiciens que des chimistes orientés vers la biologie

et la biologie moléculaire. Ce mariage est excellent et, à cet égard, les extraits ci-dessous d'un récent rapport du Professeur J. E. Courtois expriment bien « la situation actuelle du problème des symposiums sur la Chimie des Glucides ». Ces textes ont, en outre, le mérite de préciser la philosophie du Groupe et d'apporter quelques informations complémentaires :

« Depuis 1960, des symposiums (nationaux et internationaux) groupent à la fois les chimistes plus orientés sur la chimie organique, et ceux plus orientés vers la biologie. Lors de la réunion de Birmingham, il fut longuement discuté du problème de la participation aux symposiums, et il fut reconnu que c'était une excellente occasion de réunir ces deux groupes de chimistes. L'on peut dire que dans cette chimie des glucides, il n'y a pas d'organiciens qui ne soient appelés à considérer des problèmes biologiques, et inversement, des biologistes qui n'aient pas besoin d'une partie chimique importante. »

« Quelques exemples peuvent, en effet, montrer l'interpénétration de la chimie organique et de la biochimie dans le domaine des glucides. 1. A l'heure actuelle, de nombreux spécialistes dans la chimie de synthèse, s'efforcent de reproduire des antibiotiques constitués principalement de dérivés de sucres, et de synthétiser des corps analogues possédant des propriétés antibiotiques. Ces antibiotiques sont, le plus souvent, des inhibiteurs d'enzymes, car ils présentent une parenté de structure avec les principaux oses et dérivés des métabolismes généraux.

2. D'autres spécialistes de la chimie de synthèse s'efforcent de préparer des analogues de nucléosides avec des sucres distincts du ribose et du désoxyribose; ou encore avec ces deux pentoses associés à des bases diverses. Certains de ces corps ont, en effet, des propriétés antimototiques et antivirales, et quelques-uns ont été employés dans le traitement de certaines formes de cancer.

3. La synthèse de saccharides et de glycosides est indispensable pour établir la spécificité des glycosidases.

4. L'établissement de la structure des oligosaccharides et polysaccharides fait appel à un ensemble de techniques. Certaines purement chimiques comme la perméthylation suivie d'hydrolyse. D'autres enzymatiques pour étudier l'hydrolyse partielle et établir la structure des corps obtenus. Il est enfin, maintenant, venu s'y adjoindre de plus en plus, des techniques physiques et les méthodes générales d'étude des hauts polymères. »

« Lors d'un dîner groupant un certain nombre de participants de Birmingham, il y eut une longue discussion pour savoir si ceux qui s'intéressent au problème de la chimie des glucides étaient des organiciens ou des biochimistes, et le Professeur Stacey proposa que nous adoptions la solution de moyenne de « Carbohydrate Chemist ». C'est donc ce terme qui fut appliqué aux congrès ultérieurs. »

« Les participants à ces congrès furent incités à créer des groupements nationaux réunissant les « Carbohydrate Chemists ». C'est ainsi qu'en 1970, la Société Chimique de France et la Société de Chimie Biologique prirent la décision de créer un groupe commun des glucides qui se réunit chaque année régulièrement à l'automne. Le premier Président en fut L. Mester, avec F. Percheron comme Secrétaire, et lors de la réunion de septembre dernier à Paris, c'est le Professeur Montreuil de Lille qui fut désigné comme Président. »

M. Montreuil assume donc, depuis septembre 1973, la Présidence du Groupe d'étude de la chimie des glucides, aidé par 2 secrétaires, Mlle Geneviève Spik et M. Bernard Fournet.

En outre, un Comité chargé de l'élaboration des « Journées de septembre » a été créé lors de la même réunion. Il est composé, outre le Président, de MM. J.-E. Courtois, Gero et Sinay, auxquels se sont adjoints MM. Defaye et Bourillon.

Le futur

Les prochaines Journées des glucides auront lieu du 16 au 18 septembre 1974 (voir annonce ci-dessous) à la Faculté des Sciences de Villeneuve-d'Ascq. Au cours de la séance plénière, sera discuté de l'avenir du Groupe qui devrait, avant tout et dans un premier temps, faciliter les échanges nationaux. C'est pourquoi, une prospection systématique est actuellement engagée afin de dresser un catalogue complet des laboratoires publics et privés qui s'intéressent aux glucides, avec leurs spécialités techniques et leurs thèmes de recherche, dans le dessein de l'édition en tirage off-set à bon marché. Tout chercheur désireux de s'inscrire au Groupe d'Étude de Chimie des Glucides est prié d'adresser sa demande à M. J. Montreuil, Université des Sciences et Techniques de Lille I, Laboratoire de chimie biologique, B.P. n° 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq.

Dans un second temps, il serait intéressant d'étendre ces échanges au plan européen, sous la forme, par exemple, de « post meetings » lors des Congrès de la F.E.B.S.

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 antimétabolites 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. Des conférences seront prononcées par MM. E. Eliel, A. Horeau et L. Velluz.

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. Nous sommes déjà assurés de la participation des conférenciers suivants : MM. B. Belleau, G. Cauquis, J. K. Kochi, G. Nominé, G. Quinkert et G. Stork.

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. Depeyaz, Secrétariat de la Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, avant le vendredi 21 juin, *déla*i de rigueur et présentés suivant le modèle ci-dessous.

Un accusé de réception sera envoyé pour chaque demande, dans la seconde quinzaine de Juillet. Vous trouverez à la fin de ce fascicule (page 55) la fiche d'inscription à ces Journées.

Modèle de présentation des résumés

Les résumés des communications destinés aux Journées d'Orsay (et à toutes réunions de la Société Chimique de France) doivent être présentés de la façon suivante *en respectant les « blancs » du modèle :*

*Journées de chimie organique
Orsay, 18-20 septembre 1974.*

a) *Titre de la communication souligné* (éviter d'écrire le texte en lettres capitales).

b) *Noms des auteurs précédés de M., Mme, Mlle ou MM. ... et des initiales des prénoms, le tout souligné.*

c) Texte de la communication, d'une vingtaine de lignes au maximum, il sera séparé du nom des auteurs par un double interligne. Éviter de souligner les mots.

Les composés chimiques doivent être désignés par des chiffres arabes soulignés.

Les formules développées doivent être dessinées avec le plus grand soin.

d) Éventuellement, la bibliographie, séparée du texte par un double interligne, doit être présentée conformément aux règles du Bulletin de la S.C.F. : noms des auteurs, *titre de la revue souligné*, année, numéro du tome doublement souligné, pages.

e) *Entre parenthèses et souligné*, indiquer l'intitulé du laboratoire et son adresse complète, en évitant d'écrire le texte en capitales.

Division de l'enseignement de la chimie

L'enseignement de la chimie en Europe

Les divisions de l'enseignement de la « Fédération Européenne des Sociétés Chimiques » (F.E.C.S.) se sont organisées en un « Committee

on Chemical Education in Europe » (C.C.E.E.) qui s'est déjà réuni deux fois : l'une à Paris le 7 septembre 1973, l'autre à Francfort-sur-le-Main le 26 avril 1974. La première était une réunion exploratoire. Lors de la seconde, des projets de travaux ont été élaborés. Elle s'est tenue dans les locaux de la « Gesellschaft deutscher chemiker ». Étaient représentés :

U.N.E.S.C.O. (H. A. Føke, Unesco, Paris);

I.U.P.A.C. (R. M. Ratliffe, Oxford, U.K.);

Allemagne (Mlle U. Hofacker, Munich);

Angleterre (M. Frazer, Norwich et P. J. Farago, Londres);

Belgique (P. Sloommaeker, Louvain);

France (H. Latreille, Lyon);

Pologne (A. Gorski, Varsovie);

Yougoslavie (Mme A. Kornhauser, Lubiana).

Il a été décidé de demander au Dr. D. P. den Os (La Haye) d'élaborer un document pour mieux informer le grand public de ce qu'est la chimie.

Sur un projet de MM. Frazer et Farago, il a été décidé de réaliser une étude sur l'enseignement de la chimie en Europe, Europe étant entendu au sens géographique large du terme incluant jusqu'à l'U.R.S.S. Cette étude sera surtout consacrée à définir les buts à atteindre par l'enseignement, ce ne sera pas un catalogue de programmes et de méthodes d'enseignement. Surtout axée sur l'enseignement supérieur, elle couvrira cependant les enseignements non universitaires et aussi le secondaire et même l'école élémentaire, car en Yougoslavie par exemple, la chimie est enseignée aux jeunes enfants. Cette publication prévue pour 1975, veut servir de mine d'idées, y compris pour les pays en voie de développement.

Pour connaître chaque pays dans son dynamisme et son actualité, le Comité doit s'appuyer sur un réseau de correspondants passionnés et actifs (actifs en anglais) qu'ils soient dans l'industrie ou dans l'enseignement. Il s'adressera évidemment aux membres du « Committee on Teaching of I.U.P.A.C. » et aux participants du « Congrès International de Wrocław » en 1973. Tous les concours individuels sont également les bienvenus : envoyez vos noms et adressez à M. Latreille, I.N.S.A., Chimie 401, 69621 Villeurbanne.

Section d'Orléans

Journée sur l'application de l'E.S.C.A.

La Section d'Orléans et le G.A.M.S. organisent pour le jeudi 3 octobre 1974, une journée d'étude sur l'application de la spectrométrie de photoélectrons (E.S.C.A.). La réunion aura lieu à l'U.E.R. des Sciences d'Orléans. Pour tous renseignements, s'adresser à M. Blaise, Laboratoire de chimie du solide, U.E.R. des Sciences, 45045 Orléans Cedex. Tél. (35) 66.07.25 (poste 681).

Nouveaux Membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

Mlle Bacquet Cathy, docteur 3^e cycle (MM. Normant et Villiers).
MM. Blaise Christian, docteur ès sciences (MM. Neel et Lochon).
Boubel Jean-Claude, assistant (MM. Delpuech et Granger).
Brié Michel (MM. Michel et Pannetier).
Bricourt Jacques, ingénieur (MM. Michel et Pannetier).
Brunat William, ingénieur (MM. Lichtenberger et Donnet).
Chevalier Patrick, assistant (MM. Rouxel et Tournoux).
Courteix Claude, docteur en chimie (MM. Godfroid et Wolhowki).
Crommely, ingénieur (MM. Étienne et Malafosse).
Delay Alain, docteur ès sciences (MM. Feschotte et Lerch).
Demaret Alain, assistant (MM. Guerin et d'Yvoire).
Demortier Yves, docteur en sciences (MM. d'Aguirre et van Tiggelen).
Dietsch Gabriel (MM. Bauer et Rosset).
Dieudonné Robert, ingénieur (M. Maréchal et Mlle Devaud).
Fernandez-Aharez (MM. Michel et Pannetier).
Floc'h Robert, assistant (MM. Sparfel et Lebaut).
Folcher Gérard (MM. Michel et Pannetier).
Follet Michel (MM. Daunis et Jacquier).
Friedli Claude, ingénieur chimiste (MM. Feschotte et Lerch).
Gérard François, assistant ingénieur (MM. Miginiac et Daviaud).
Glibert Jacques, docteur ès sciences (MM. van Tiggelen et van Brandt).
Mme Gosselet Martine, assistant (MM. Buvet et Périchon).
MM. Guiraud Roland, assistant (MM. Gilot et Aubry).
Habib-Labib Georges, professeur (MM. Cordier et Jung).
Hajal Issam Jean, professeur (MM. Michel et Pannetier).
Heindl Rudolf, ingénieur (MM. Loriers et Dominé).
Hennion Jean, assistant (MM. Tridot et Nicole).
Henry Eugène, maître en sciences (MM. Elguero et Tarrago).
Herlem Denyse, chargée de recherches (M. et Mme Khuong-Huu).
Hervé Gilbert, maître assistant (Mme Deltcheff et M. Contant).
Hubert Philippe-Henri, docteur ès sciences (MM. Paris et Cohen).
Hubert-Brière Yves, ingénieur (M. et Mme Khuong-Huu).
Huyge-Tiprez Gérard, maître assistant (MM. Tridot et Nicole).
Jarjoui Milad (MM. Teichner et Gravelle).
Mme Kermarec Maggy, chargée de recherches (MM. Delafosse et Michel).

MM. Khalife El-Saleh Mohamed (MM. Rouzaud et Giral).
 Kummer Jean-Pierre, ingénieur chimiste (MM. Feschotte et Lerch).
 Le Baut Guillaume, maître assistant (MM. Sparfel et N'Guessan).
 Le Merrer Yves (Mlle Ficini et Depezay).
 Le Moullec Yvon (M. Maréchal et Mlle Devaud).
 Mme Madec-Ogez Marie-Claude (M. Maréchal et Mlle Devaud).
 M. Mehrain Morteza, maître assistant (MM. Mascherpa et Habibi).
 Mme Mery Josiane, docteur 3^e cycle (MM. Cartraud et Cointot).
 M. Pelerin Joël, ingénieur docteur (MM. Hatterer et Kessler).
 Mme Pellissier Nicole, assistant (Mme Laurent et M. Mison).
 MM. Ploquin Jean, professeur (MM. Sparfel et Le Baut).
 Revest Lucien, ingénieur (M. Maréchal et Mlle Devaud).
 Revial Gilbert (Milles Ficini et Touzin).
 Mlle Rio Maryvonne, assistant (MM. Sturtz et Guglielmetti).
 MM. Royer Jacques (M. Vilkas et Mme Bengelmans).
 Schifter Isaac (MM. Germain et Joly).
 Sellier Jean-Yves, ingénieur (MM. Kikindait et Marin).
 Serratrice Guy, assistant (M. Bianchin et Mme Villernaux).
 Soula Gérard, docteur ès sciences (MM. Perthoux et Schivachhofer).
 Mme Tsourkas Panayota, ingénieur chimiste (MM. Sekiguchi et Monjol).
 MM. Vandewalle Yves, assistant (MM. Tridot et Nicole).
 Vecchionacci Jean-Paul, docteur 3^e cycle (MM. Graff et Canévet).
 Vidonne Alain, assistant (MM. Théobald et Mercier).
 Wolfhugel Jean-Louis (MM. Michel et Pannetier).

Le 15 avril 1974.

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Arzoumanian Henri, chargé de recherche (MM. Dou et Gallo).
 Bitoun Joseph, docteur en pharmacie (MM. Girard et Chapat).
 Mme Boigegrain Rose-Anne (MM. Fross et Castro).
 MM. Braun Gérard, ingénieur (MM. Michel et Pannetier).
 Diab Youssef (MM. Laurent et Mison).
 Feugier André (MM. Apparu et Barrelle).
 Khazarian Jean-Simon (M. Azzaro et Mlle Duval).
 Louvat Bernard (MM. Kuhry et Heitz).
 Ofenberg Hary, maître assistant (MM. Lucquin et Lablache-Combiere).
 Patoiseau Jean-François (MM. R. et J. C. Jacquesy).
 Reboul Olivier (MM. Villieras et Normant).
 Terol Alain, assistant (MM. Granger et Chapat).

Le 13 mai 1974.

Nécrologie

Notice sur la vie et l'œuvre du Professeur Pierre Souchay



Le mardi 5 février 1974, notre collègue et ami Pierre Souchay, Vice-Président de la Société Chimique de France, était enlevé à l'affection des siens à l'âge de 59 ans; frappé brutalement, quelques jours auparavant dans son laboratoire, il ne devait plus revoir sa maison du Vésinet.

Originaire de la Sarthe, où il avait effectué de brillantes

études, il venait à Paris pour obtenir une licence de sciences physiques et était admis en deuxième année à l'Institut de Chimie de Paris (devenu l'E.N.S.C.P.) en 1937 et en sortait deuxième en 1938. Il rentrait alors au Laboratoire de chimie A de la Sorbonne auprès du Professeur Guichard et s'initiait à la recherche en préparant un diplôme d'études supérieures sous la direction du Professeur Max Geloso.

Après avoir participé à l'effort universitaire pour la Défense Nationale en 1939-1940, il était nommé en 1941 assistant au P.C.B., puis aux travaux pratiques de chimie générale et devenait chargé de recherches au C.N.R.S. après avoir soutenu sa thèse de Doctorat ès sciences physiques en 1945.

Nommé Maître de conférences à l'Université de Rennes en 1949, il y restait 4 ans avant d'être rappelé à Paris et affecté au P.C.B. En 1959, ayant été élu au poste précédemment occupé par le Professeur Job, il était nommé professeur titulaire à titre personnel et accédait rapidement à la classe exceptionnelle (1966). Durant ces dernières années, il dispensait principalement un enseignement de thermodynamique et d'électrochimie en Maîtrise de chimie et de chimie minérale en C 4 et en D.E.A.

Depuis son retour à Paris, il prenait une part effective dans l'enseignement de la chimie physique à l'École Normale Supérieure de Saint-Cloud, à l'E.N.S.E.T. et à l'E.N.S.C.P., où il assurait également les lourdes charges du concours d'entrée.

D'une activité débordante, il participait à de nombreuses Commissions et devenait membre à plusieurs reprises du Comité consultatif des Universités et des Commissions nationales du C.N.R.S.

De nombreuses distinctions allaient bientôt récompenser son travail et ses mérites : Lauréat de la Société Chimique (Prix Le Bel 1949), Palmes académiques, Lauréat de l'Institut (Prix Lacaze 1962), etc.

Malgré les multiples occupations et la direction d'un laboratoire de recherche devenant de plus en plus lourde d'année en année, il trouvait le temps d'écrire plusieurs ouvrages devenus classiques :

Thermodynamique chimique (3 éditions successives en 1961, 1964, 1968; 1 traduction espagnole).

Cinétique chimique (avec le Professeur Pannetier) en 1965 (1 traduction anglaise).

Polyanions et polycations, en 1963 (1 traduction américaine).

Équilibres et réactivité des complexes en solution (avec le Professeur Lefebvre, en 1969).

Ions minéraux condensés, en 1969.

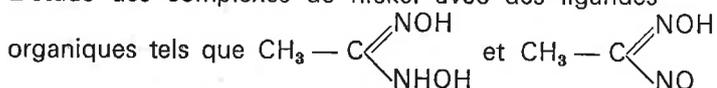
Mais c'est surtout dans le domaine de la recherche scientifique que s'épanouissent les qualités de notre collègue. Jusqu'au dernier jour son enthousiasme créateur s'était maintenu, qu'il communiquait à ses nombreux collaborateurs; directeur du laboratoire associé n° 146, il dirigeait personnellement une cinquantaine de chercheurs et participait activement à la vie scientifique des autres équipes du groupe. De nombreux scientifiques lui doivent leur formation parmi lesquels les professeurs Lefebvre et Schaal (Paris), Ostrowsky (Orléans), Fleury et Devaud (Rouen), les docteurs Armand, Massart, Cadiot (M.), Gouzehr, etc.

Auteur de plus de 200 publications originales, le professeur Souchay s'intéressait plus spécialement à l'étude des complexes en solution à l'aide des techniques physicochimiques les plus modernes. Mais parmi celles-ci, la polarographie occupait une place de choix car il l'avait, pour la première fois en France, systématiquement appliqué dès 1943 tant en chimie organique qu'inorganique; son apport a été capital pour la résolution de nombreux problèmes très ardues comme celui posé par les isopolytungstates. Couplée à l'électrolyse à potentiel contrôlé, la polarographie a permis d'obtenir la structure de dérivés de réduction successive des hétéropolymolybdates et tungstates, qui constituent des systèmes redox remarquables par leur rapidité et dont l'utilité était bien connue en chimie analytique pour le dosage du phosphore; ces composés pour un degré de réduction suffisant présentent un type

de liaison supplémentaire : métal-métal, lorsque les centres métalliques sont assez proches.

En chimie minérale, le sujet principal des recherches a toujours concerné les espèces chimiques polynucléaires, comme les polyanions (paramolybdate $[Mo_7O_{24}]^{6-}$), les hétéropolyanions (silicotungstates $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$), les polycations ($[Be(OH)_3]^{3+}$), mais les études évoluaient ces dernières années, toujours en chimie de coordination, vers l'utilisation de ligandes organiques comme les acides amino polycarboxyliques. Parmi les résultats les plus importants obtenus dans la chimie du molybdène, du vanadium et du tungstène figurent la mise en évidence et l'étude d'espèces thermodynamiques instables de polytungstates, l'introduction de métaux de transition dans la structure des hétéropolyanions, la mise en évidence en solution de la valence IV du molybdène, la réduction progressive des atomes de molybdène et de tungstène des polyanions, l'élucidation de cas d'isomérisation propre à ces séries (modèle de Keggin).

L'étude des complexes de nickel avec des ligandes



qui forment un système Redox réversible a montré que le composé obtenu avec 1 mole de chaque ligande est beaucoup plus stable que ceux obtenus avec 2 moles de l'un ou l'autre ligande. Cette stabilité particulièrement remarquable de systèmes très peu connus semble due à l'échange d'électron entre la forme oxydée et la forme réduite par l'intermédiaire de l'ion métallique alors que le cas contraire de transmission par le ligande organique est beaucoup plus fréquent.

En chimie organique, l'application de la polarographie et de la réduction électrochimique à potentiel contrôlé a permis d'élucider les transformations des acides nitroniques, les cyclisations d'azo-oximes aliphatiques en triazoles-1,2,4 et de résoudre les problèmes posés par des dérivés hétérocycliques, les nitrocétones et les β -cétonitriles. Enfin, sur le plan de la chimie analytique organique, de nombreux résultats ont été obtenus sur les dérivés gem-halogénonitrés, α -dinitrés éthyléniques et sur les composés présentant l'enchaînement $-C-C-$ ou $-C-C-$

$$\begin{array}{ccc} \parallel & \parallel & \parallel & \parallel \\ -O & N- & -N & N- \end{array}$$

De nombreuses invitations à des Congrès Internationaux pour des conférences plénières (Prague 1950, 1956; Stockholm 1962; Varsovie 1964, etc.) témoignaient de la renommée internationale de notre collègue, dont la disparition constitue une grande perte pour la recherche universitaire.

Robert Schaal.

Compte rendu des séances des Sections régionales

Section de Toulouse

Séances du vendredi 15 mars 1974

M. P. Courtot (Université de Brest) a présenté, le matin, une conférence intitulée : *Processus compétitifs de photoisomérisation chez les polyènes conjugués en relation avec les équilibres conformationnels.*

Au cours de la séance de l'après-midi les communications suivantes furent présentées :

Étude cristallographique du di- μ -chloro-hexachloro-bis (éthyl-cyanoformate-N) dititanium (IV), par G. Constant, J. J. Cubaynes, J. C. Daran et Y. Jeannin.

Les nitriles (HCN, CH_3CN , C_2H_5CN) lorsqu'ils dissolvent les halogénures covalents des métaux de transition agissent comme des bases de Lewis, en se coordonnant au métal par le doublet libre de l'azote comme nous l'avons montré.

Afin de préciser la force du caractère donneur du groupement nitrile, il a paru intéressant d'entreprendre l'étude cristallographique d'un complexe obtenu à partir du cyanofomate d'éthyle; ce dernier présente en effet deux groupements donneurs potentiels, carbonyle et nitrile. Le complexe formé avec le tétrachlorure de titane est un dimère; deux atomes de titane sont liés par un double pont chlore. Ainsi chaque atome de titane 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. Ceci permet donc de classer l'un par rapport à l'autre les pouvoirs donneurs de ces deux atomes engagés dans ces deux groupes fonctionnels; l'azote du groupement nitrile est plus donneur que l'oxygène du groupement carbonyle.

(Laboratoire de chimie de coordination du C.N.R.S., B.P. 4142, 31030 Toulouse).

Obtention de coefficients de diffusion dans le mélange sulfate-disulfate de potassium fondu par deux techniques électrochimiques, par M. Comtat, F. Gomez et J. Mahenc.

Dans un mélange de sulfate et de disulfate de potassium fondu (95 % de disulfate), à la température de 425 °C, le coefficient de diffusion du vanadium (v) est déterminé par la technique de l'enclenchement potentiostatique de longue durée et par chronoampérométrie à intensité constante; les mesures sont réalisées sur des électrodes de platine planes ou cylindriques et nous montrons comment atteindre simultanément un coefficient de diffusion et une concentration d'espèce électroactive en solution. Les résultats obtenus par chronopotentiométrie sont exploités pour déduire quelques informations concernant la cinétique de réduction électrochimique du pentoxyde de vanadium dans le mélange de sels fondus.

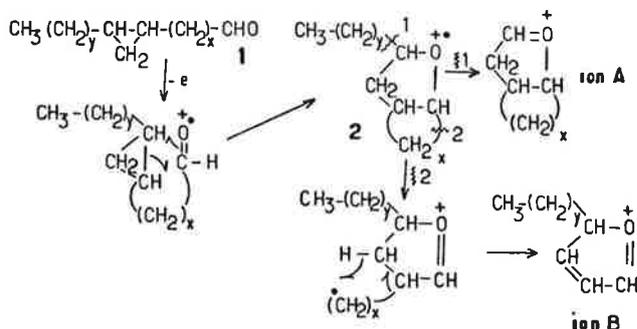
(Laboratoire de chimie physique et électrochimie, Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse).

Fragmentations des aldéhydes cyclopropaniques aliphatiques en spectrométrie de masse, par G. Puzo et J. C. Prome.

Nous avons étudié le spectre de masse d'aldéhydes cyclopropaniques aliphatiques de structure 1 et constaté la présence de deux pics intenses (appelés A et B) dont les analogues ne sont présents ni dans d'autres dérivés aliphatiques du cyclopropane, ni dans les aldéhydes aliphatiques saturés ou insaturés. L'intensité de ces pics est étroitement dépendante de la distance interfonctionnelle et devient très faible pour $x = 7$.

Par des marquages isotopiques, nous avons montré que l'ion A contient la fonction aldéhyde, la chaîne interfonctionnelle et les atomes du cyclopropane; l'ion B contient également la fonction aldéhyde et résulte de l'expulsion de la chaîne polyméthylénique x sur laquelle est transféré un atome d'hydrogène provenant, pour 60 %, du méthylène du cyclopropane. Pour expliquer ces résultats, nous proposons que, sous impact électronique, la molécule se cyclise en éther-oxides bicycliques 2 dont les fragmentations conduisent aux ions A et B selon le schéma ci-après. Les implications de ce schéma hypothétique sont en accord avec les résultats expérimentaux, tant sur l'origine des atomes constitutifs des ions observés que sur les relations entre intensité des pics et distance interfonctionnelle.

Le fait que les deux ions répondent à la même formule générale $[C_nH_{2n-3}O]^+$ et que leurs intensités sont dépendantes de x rend douteuse toute détermination de structure d'aldéhyde cyclopropanique effectuée sur le seul examen de son spectre de masse.



(Centre de recherche de biochimie et génétique cellulaires, Toulouse).

Demandes et offres diverses

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.

Maître assistant chimie Paris cherche collègue Montpellier intéressé par échange poste. Écrire S.C.F. n° 202.

A vendre :

Matériel d'exposition. Neuf avec garantie. 1 appareil d'analyse thermique différentielle Linseis, support, four et tête de mesure pour travaux de la température ambiante à + 1 550 °C.

1 dilatomètre Linseis complet pour température 1 550 °C.

1 thermobalance Linseis complète 1 550 °C. 1 enregistreur Linseis 2 voies à tracé continu avec contretension manuelle et automatique. Également disponibles avec ces équipe-

ments toutes les pièces de rechange souhaitées. Écrire S.C.F. n° 203.

A vendre :

Bull. Soc. Chim. 1963-1973 inclus. Écrire Soc. Chim. n° 204.

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, ¹³C, ³¹P) F.T. et C.W., Cameca 250 MHz (¹H) C.W. Écrire à : M. Daniel Dautrepe, 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 2^e (undergraduate courses) et de 3^e 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 1^{er} 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.

A vendre (ensemble ou séparément) : Bull. Soc. Chim. 1935-1954 (inclus) relié. Bull. Soc. Chim. 1955-1969 (inclus) relié. Bull. Soc. Chim. Biologique 1945-1970 (inclus) relié toile. Téléphoner à 577.28.38.

A vendre :

Bull. Soc. Chim. 1926 à 1974 complet. Téléphoner à 702.74.44.

Bulletin de la Société Chimique de France

mai-juin 1974

SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

AGAMI (C.). Acidités et basicités en phase vapeur (Mise au point)	869
BESSERRE (D.) et TROQUET (M.). Éléments du calcul des moments électriques des molécules comportant un atome de phosphore trivalent	845
BESSERRE (D.) et TROQUET (M.). Moments électriques de quelques dérivés organo-phosphorés	852
COLLIN (J.-P.) et LAGRANGE (P.). Étude de la cinétique de décondensation basique de l'ion paramolybdate par la méthode du flux stoppé	773
COLLIN (J.-P.) et LAGRANGE (P.). Influence de la force ionique et de la température sur la cinétique d'hydrolyse de l'ion paramolybdate	777
CORBON (P.), BARBEY (G.), DUPRÉ (A.) et CAULET (C.). Oxydation électrochimique de la tétraphényl-1,3,4,5 Δ pyrazoline	768
COUTURIER (Y.) et PETITFAUX (C.). Composition et stabilité des complexes cuivriques et cuivreux d'amines pyridiniques. III. — Cas de la 2-aminométhylpyridine et de la 2-(2-aminoéthyl)pyridine en milieu acide	855
COUTURIER (Y.) et PETITFAUX (C.). Composition et stabilité des complexes cuivriques et cuivreux d'amines pyridiniques. IV. — Complexes cuivriques hydroxylés de la 2-aminométhylpyridine	863
DA SILVA (J.-C.) et MARÉCHAL (E.). Polymérisation cationique de monomères dérivés du propényl benzène. I. — Préparation des monomères	779
DELAY (A.), FRIEDLI (C.) et LERCH (P.). Comportement thermique et composition des phosphates calciques basiques de Ca/P molaire inférieur ou égal à 3/2	828
DELAY (A.), FRIEDLI (C.) et LERCH (P.). Comportement thermique et composition des phosphates calciques basiques de Ca/P molaire supérieur à 3/2	839
DUC (G.), BERTIN (F.) et THOMAS-DAVID (G.). Contribution à l'étude des complexes du béryllium. IV. — Célulation des ions Be^{2+} par différents aminoacides: glycine, β -alanine	793
GALEA (J.), FERRONI (G.), ANTONETTI (G.) et ROMANETTI (R.). Étude potentiométrique des équilibres de dissociation et de condensation du système dichromate-hydrogénéochromate-chromate de sodium dans les milieux eau-acétone-perchlorate de sodium, à 25 °C	785
HALLE (J.-C.) et FILLEUX-BLANCHARD (M.-L.). Étude par résonance magnétique nucléaire de polynitrodiphénylamines substituées. Relations avec les constantes d'acidité	797
HITZKE (J.) et GUION (J.). Préparation de dérivés perhalogénés aromatiques polyfluorés par réaction d'échange d'halogène, utilisant une phase sel fondu	811
KIRSCH (C.), THIROT (G.) et CAULET (C.). Relations quantitatives entre structure et réactivité. II. — Étude des constantes de dissociation acide/base de naphthalène-sulfonamides substitués, à l'aide des facteurs de Thirot ..	765
LANGLOIS (M.-C.) et DEVAUD (M.). Étude des complexes éthyltrichlorostannane-ion sulfure	789
LANTELME (F.) et CHEMLA (M.). Formation d'oxyde azotique au cours de l'électrolyse des chlorures alcalins	762
LEMERLE (J.), MAGDELENAT (H.) et LEFEBVRE (J.). Interactions polysaccharide. Cations alcalino terreux: mise en évidence au cours des mesures de la masse molaire et du coefficient de diffusion du sulfate de chondroïtine	753
LIBERT (M.) et CAULET (C.). Oxydation électrochimique d'une série de N-alkyl tétraaryl-2,3,4,5 pyrroles dans le nitrométhane	800
LIBERT (M.) et CAULET (C.). Oxydation électrochimique du tétraphényl-2,3,4,5 furanne dans le nitrométhane	805
LUMBROSO (H.), BERTIN (D. M.) et FROYEN (P.). Moments électriques et conformation des molécules. XI. — Acyl-méthylène-triphénylphosphoranes et -triphénylarsénanes.	819
MEHRAÏN (M.), DUCOURANT (B.), FOURCADE (R.) et MASCHERPA (G.). Étude par radiocristallographie et spectroscopie de vibration des tétrafluoroantimonates III $MSbF_4 M = Rb^+, Cs^+, MN_4^+, Tl^+$	757
POTVIN (C.) et PANNETIER (G.). Synthèse de nouveaux composés oléfiniques du ruthénium $[RuC_2(amine)_2(diene)]$ et $[RuClH(amine)_2(diene)]$ (Note de laboratoire).	783
RAT (J. C.), VILLERMAUX (S.) et DELPUECH (J. J.). Solvation ionique dans des milieux hydroorganiques. II. — Sur la validité de l'hypothèse extrathermodynamique de l'égalité des potentiels de transfert des ions tétraphénylborate et tétraphénylarsonium	815
VOLAIRE (M.), VITTORI (O.) et PORTHULT (M.). Étude de la réduction du tellure IV en milieu perchlorique par polarographie classique, à tension alternative surimposée et par voltammétrie cyclique	823