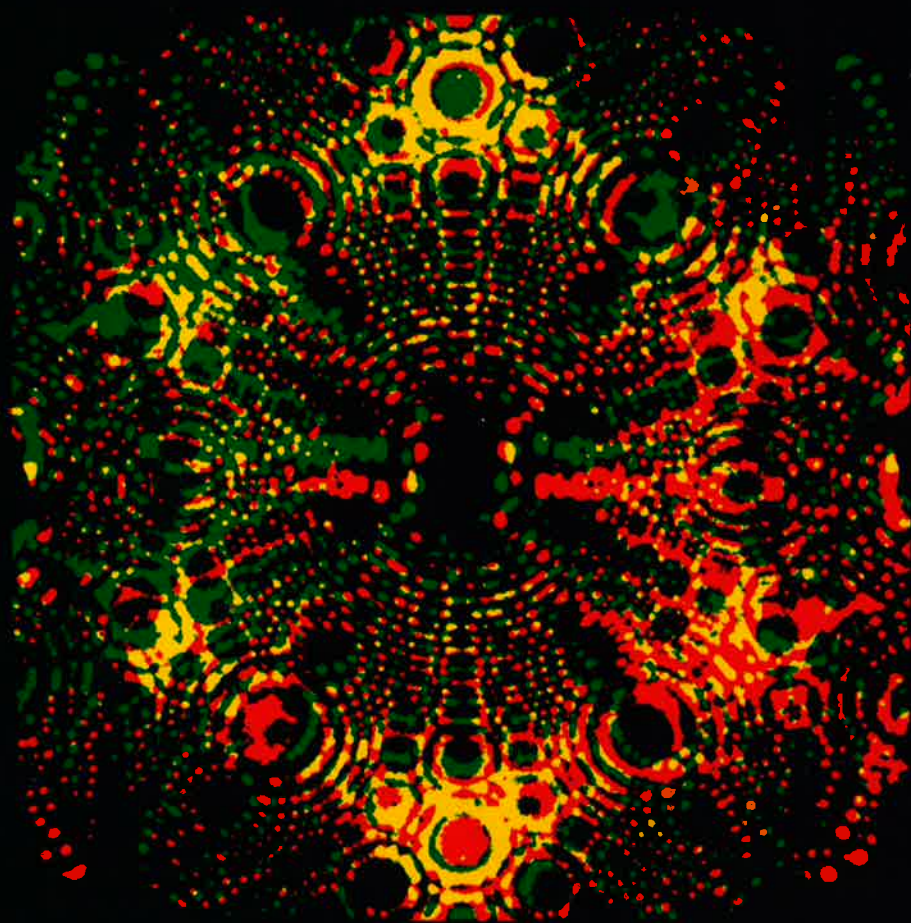


**L'actualité  
chimique**

publiée  
par la  
Société  
Chimique  
de France

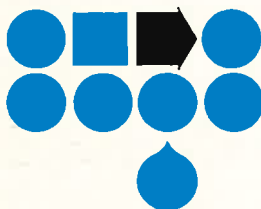
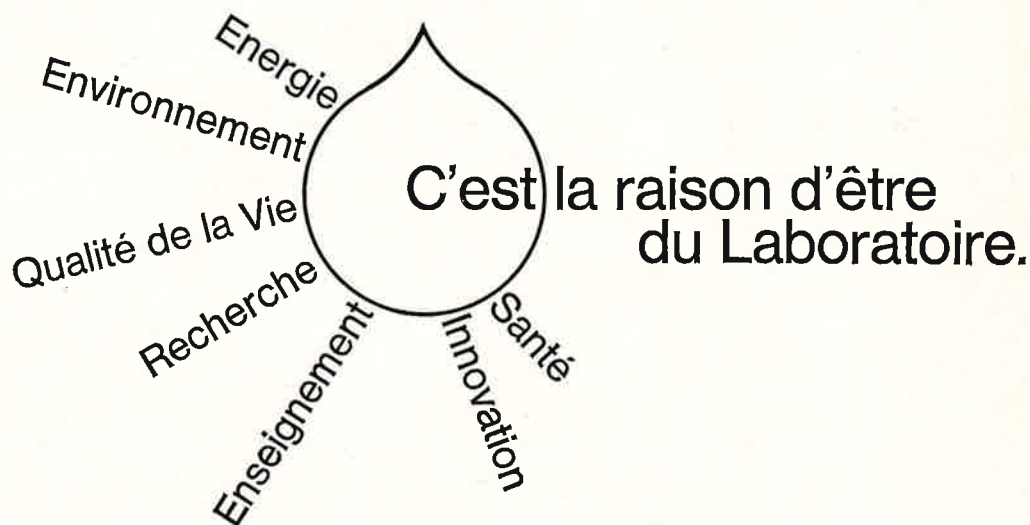
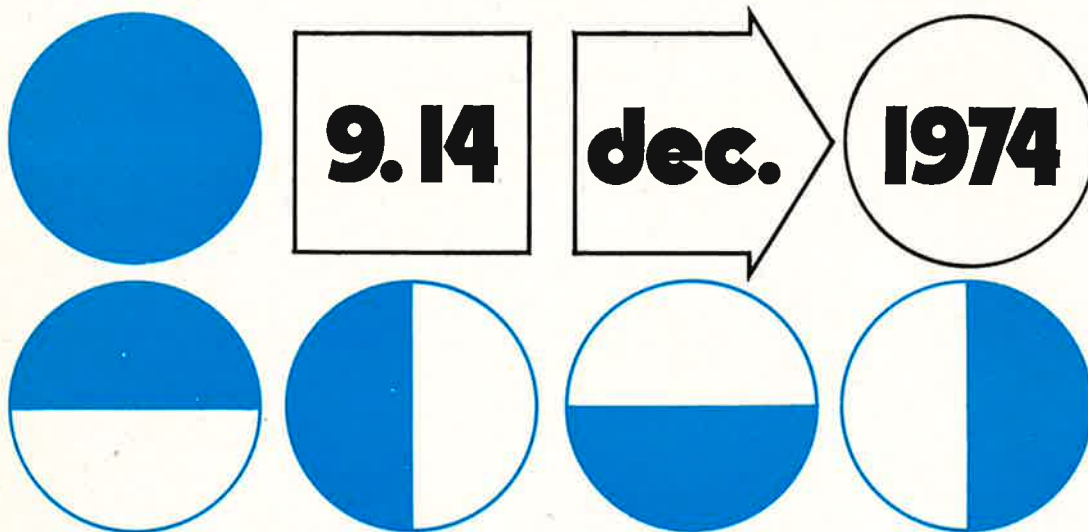
**novembre 1974**

**n° 9**



# salon du laboratoire 1974

Paris, porte de Versailles



La 65<sup>e</sup> Exposition de Physique a lieu conjointement avec le Salon du Laboratoire. L'entrée des deux expositions est commune.

Le groupement pour l'avancement des méthodes spectroscopiques et physico-chimiques tiendra son 32<sup>e</sup> Congrès aux mêmes lieux et dates que ce Salon.

Salon organisé par l'Association pour le Salon du Laboratoire régie par la loi de 1901  
10, Avenue Hoche - 75382 PARIS CEDEX 08 - FRANCE - Tél. 622.38.00 poste 528.



# METROHM

**une instrumentation de qualité**

*nouvelle  
adresse*

*nouvelle génération*

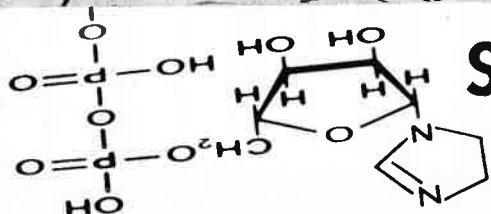
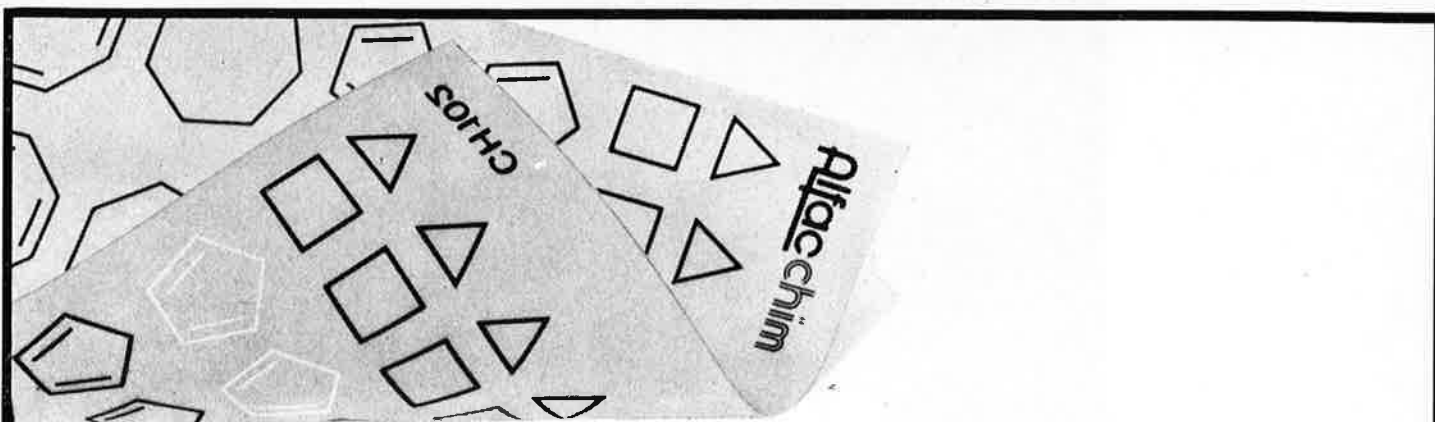
**Roucaire**

BP 65 (20 AV. DE L'EUROPE)  
TÉLÉPHONE (1) 946 96-33

78140 VÉLIZY  
TÉLEX 60-382

 **désire recevoir :**

titre/nom : \_\_\_\_\_  
labo/service : \_\_\_\_\_  
établissements : \_\_\_\_\_  
adresse : \_\_\_\_\_  
code : \_\_\_\_\_ ville : \_\_\_\_\_ tél. : \_\_\_\_\_



## Symboles transfert Alfac: la fin des formules illisibles.

On peut être un excellent chimiste et ne pas savoir dessiner.  
On peut être un excellent dessinateur d'exécution et ne rien comprendre à la chimie.  
Pour gagner du temps et éviter les erreurs dues à une lecture difficile,  
Alfac a créé Alfac Chim, une gamme complète de symboles et éléments transfert.  
Par simple frottement (décalcomanie à sec), il est possible de dessiner,  
aussi bien que le meilleur des dessinateurs, les formules chimiques les plus complexes.

# alfac

Pour en savoir davantage sur les possibilités des transferts Alfac, il vous suffit de demander les nouveaux catalogues gratuits, caractères Alfac, symboles et éléments Alfac Chim, fabrications spéciales Alfac Prédessin, à votre revendeur habituel ou à : Alfac

22 rue Louis Rolland 92120 Montrouge Tél. 735.11.20.

## 65<sup>e</sup> EXPOSITION DE PHYSIQUE 9-14 décembre 1974

PARIS - Porte de Versailles

Organisée par la SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE cette manifestation scientifique se tiendra en 1974 en même temps que le SALON DU LABORATOIRE 1974.

L'EXPOSITION DE PHYSIQUE donne aux visiteurs l'occasion de se documenter sur les appareillages récemment disponibles et par des montages expérimentaux en fonctionnement, leur présente l'illustration des progrès réalisés dans différents domaines de la Physique. Elle regroupe :

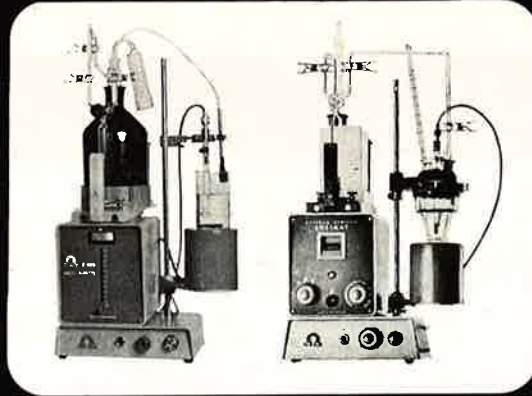
- les grands laboratoires nationaux de recherche,
- les stands industriels dont les appareils sont sélectionnés pour leur intérêt scientifique et leur nouveauté,
- les stands présentant du matériel destiné à l'enseignement de la Physique ainsi que ceux des éditeurs de livres et de revues destinées aux physiciens.

Les stands sont groupés en sections : acoustique, appareils de mesure, cryogénie, électronique et électronique de mesure, enseignement, matériaux spéciaux, mesure, optique, physique nucléaire, vide...

Par la qualité des visiteurs et l'intérêt des présentations, l'EXPOSITION DE PHYSIQUE reste le lieu de rencontre privilégié de la recherche et de l'industrie.

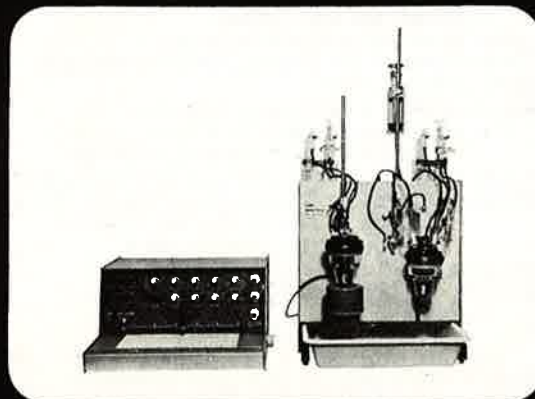
**SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE**  
**33, rue Croulebarbe, 75013 PARIS - Tél. 707.32.98**





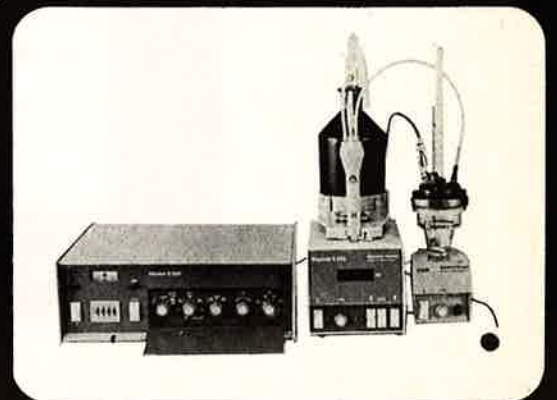
- micro-burettes
- systèmes manuels ou à moteur
- burettes électroniques
- postes de titrage complets

- pH-mètres portatifs et de paillasse
- conductimètres
- karl fischer



- voltamétrie, ampérométrie
- coulométrie
- polarographie impulsionnelle, selon kalousek et tast-polarographie

- titrage automatique :
- pH stat, pH prédéterminé
- courbes complètes
- véritable dérivée  $dU/dvol.$



# Roucaire

BP 65 ( 20 AV. DE L'EUROPE ) 78140 VÉLIZY  
TÉLÉPHONE (1) 946 96-33 TÉLEX 60-382

désire recevoir :

titre/nom : \_\_\_\_\_

labo/service : \_\_\_\_\_

établissements : \_\_\_\_\_

adresse : \_\_\_\_\_

code : \_\_\_\_\_ ville : \_\_\_\_\_ tél. : \_\_\_\_\_

Pour répondre à vos préoccupations actuelles  
INFORMATIONS CHIMIE  
vous présente son

## ATLAS DE LA CHIMIE

L'ATLAS DE LA CHIMIE, document de base inédit  
fait clairement apparaître la situation actuelle  
de l'industrie chimique en Europe de l'Ouest  
et celle des pays en voie d'industrialisation  
dans le Bassin Méditerranéen,  
le Moyen-Orient et le Golfe Arabo-Persique.

"d'un seul coup d'œil", vous pourrez cerner

- la répartition des richesses naturelles
- les principales sociétés productrices (plus de 400)
- l'implantation des sites de production (plus de 900)
  - les produits  
(environ 100 produits ou groupes de produits)
  - les capacités de production
- les extensions prévues

En comparant les positions respectives  
de plus de 30 pays producteurs, vous pourrez ainsi  
prévoir l'évolution dans les prochaines décennies  
des potentiels de production chimique  
des pays industrialisés

et de ceux en voie d'industrialisation

Ouvrage de luxe mais surtout instrument de travail,  
L'ATLAS DE LA CHIMIE

a été conçu pour être compulsé souvent  
et sera en bonne place dans votre bibliothèque.  
Comment se présente-t-il ?

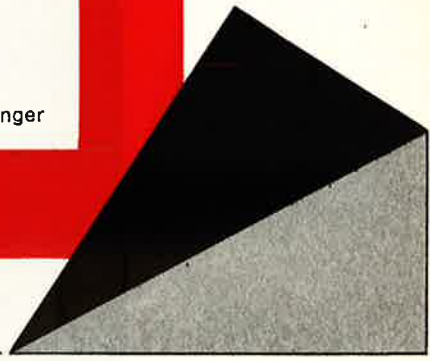
- au format 28 x 56 cm à la française
- couverture pleine toile écru  
avec cuvette et impression au fer
- reliure dos carré permettant une ouverture complète
- 31 cartes réalisées en 8 couleurs sur papier 250 g  
(selon la densité des informations  
figurant sur chaque carte  
la surface varie de 28 x 56 à 81 x 56 cm)
- textes composés en Univers Corps 12  
sur papier 120 g

### L'ATLAS DE LA CHIMIE

vous est proposé en souscription\* au prix de  
1800 F TTC franco de port pour la France  
(soit 1500 F HT)

1600 FF franco de port "avion"  
(expédition sous boîtage carton en recommandé)  
parution prévue Novembre 1974

\* Attention, après parution,  
le prix sera de 2160 F TTC franco de port  
(soit 1800 F HT) pour la France  
et 1900 FF, franco de port "avion" pour l'Etranger



Je désire recevoir sans engagement de ma part votre documentation sur L'ATLAS DE LA CHIMIE à l'adresse suivante :

M

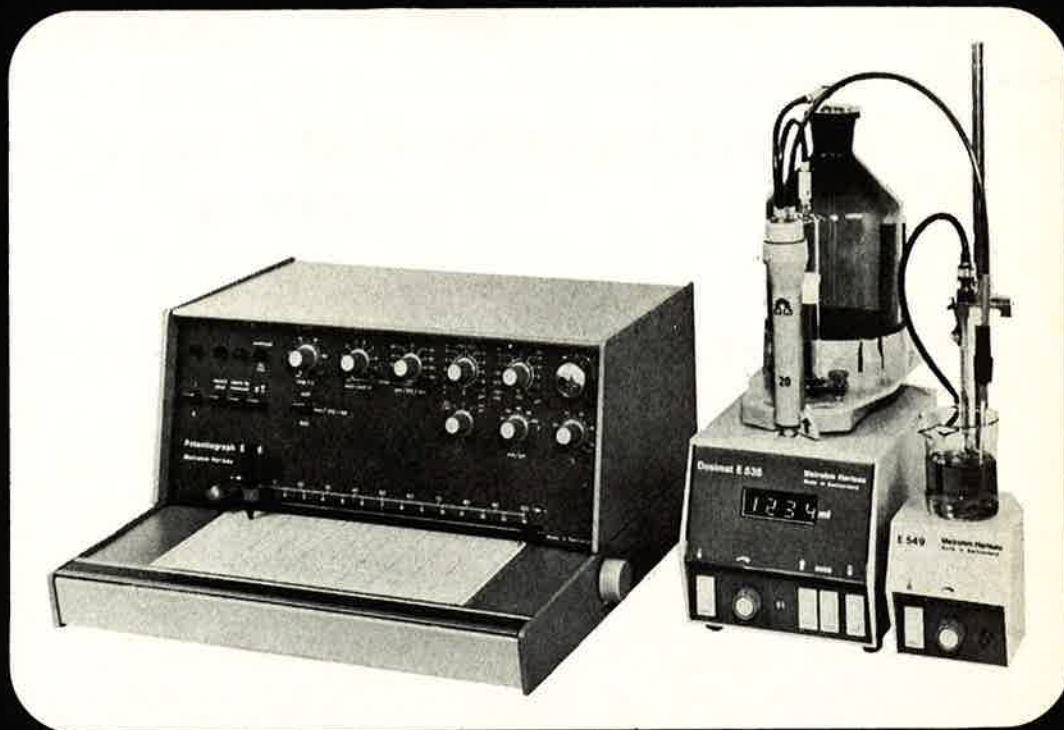
Société

Fonction

Adresse

Ville

# NOUVEAU



## POTENTIOPHORES E 536 ET E 576

- couplage électrique entre poste de titrage et défilement du papier
- dérivée  $dU/dvol.$  avec hauteur de pic indépendante de la vitesse de titrage
- addition du réactif asservie à la courbe de titrage
- lecture numérique des volumes sur indicateur à segments lumineux
- burette à remplissage et mise à zéro automatiques

### Roucaire

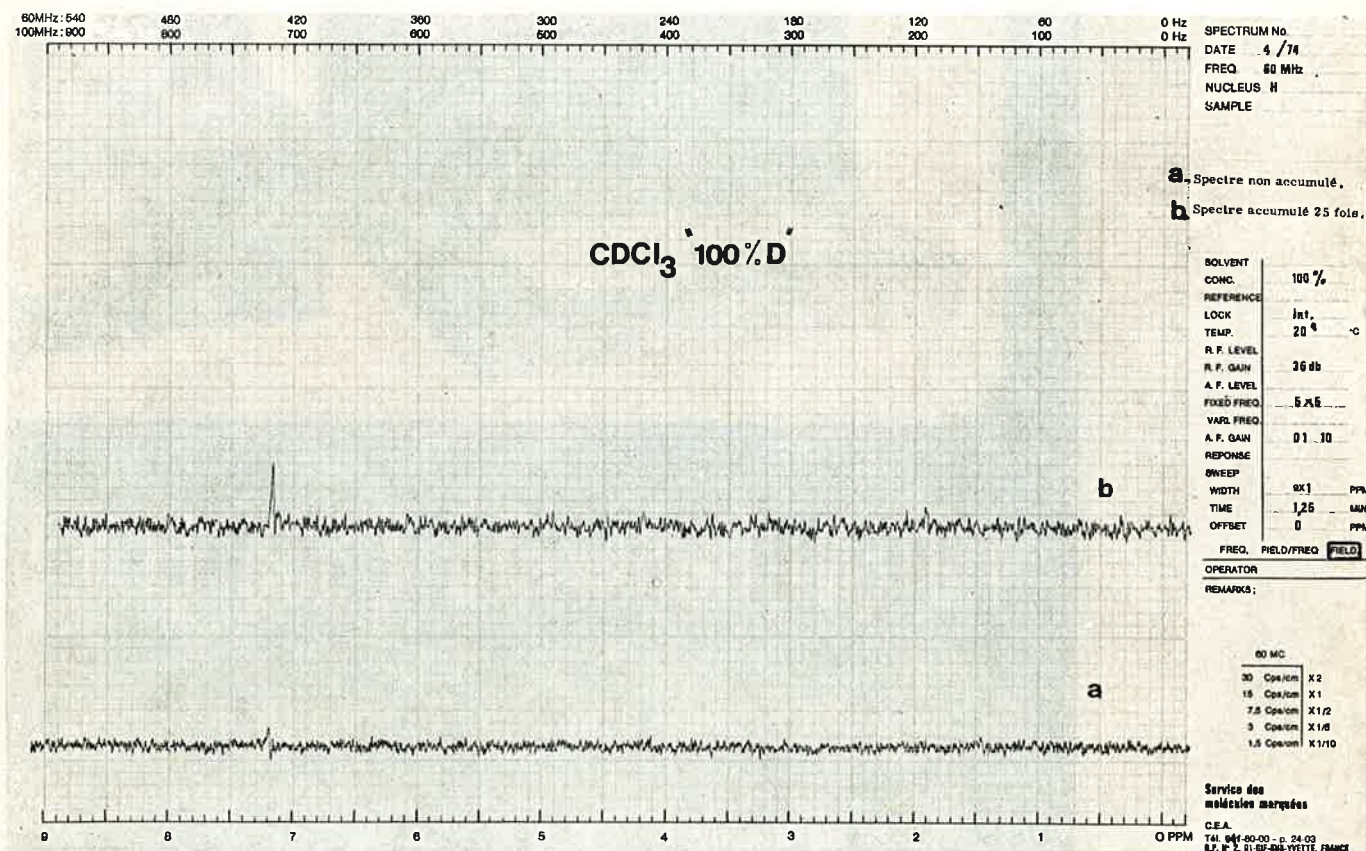
BP 65 (20 AV. DE L'EUROPE) 78140 VÉLIZY  
TÉLÉPHONE (1) 946 96-33 TÉLEX 60-382

désire recevoir :

titre/nom : \_\_\_\_\_  
labo/service : \_\_\_\_\_  
établissements : \_\_\_\_\_  
adresse : \_\_\_\_\_  
code : \_\_\_\_\_ ville : \_\_\_\_\_ tél. : \_\_\_\_\_



**DEUTERIOCHLOROFORME " 100 % D " (> 99,9 % D)  
(réf. DMM 29)**



Les protons résiduels du chloroforme " 100 % D " ne sont pas détectés par les spectromètres RMN conventionnels.

Prix (H.T.) : 60 F/10 ML - 110 F/25 ML - 300 F/100 ML - 1 300 F/500 ML - 2 200 F/1 000 ML.

Renseignements, commandes, catalogue de gamme complète de solvants deutériés à :

**C. E. A. — Service des Molécules Marquées**

**B. P. n° 21, 91190-Gif-sur-Yvette**

Tél. : 941-80-00 - postes 24-03 et 52-55

COMMISSARIAT  
A L'ÉNERGIE ATOMIQUE  
DÉPARTEMENT DES RADIOÉLÉMENTS  
B.P. N° 21  
91190 GIF-SUR-YVETTE, FRANCE  
TÉL. : 941 80 00  
TÉLEX : 27 621

INSTITUT NATIONAL  
DES RADIOÉLÉMENTS  
C/O CEN-SCK  
BOERETANG 200  
2400 MOL-DONK - BELGIQUE  
TÉL. : (014) 32 576  
TÉLEX : 32 405

CENTRO  
RICERCA BIOMEDICA  
GRUPPO RADIOCHIMICA  
13040 SALUGGIA (VERCELLI) - ITALIA  
TÉL. : (0161) 48 155 +  
TÉLEX : 20064 SORINSAL



## Sommaire

### 3 Économie

*L'aventure chimique : des cavernes aux géants industriels*

par Roland Guinier du Vignaud et Brigitte Melen

### 6 Faisons le point

*Les hydrates de gaz ou clathrates d'eau et leurs perspectives d'application*

par Norbert Gérard et René Pernolet

### 9 Méthodes et techniques

*La microscopie électronique à haute résolution : un nouveau moyen d'étude des structures cristallines*

par G. Schiffmacher

### 15 Enseignement

*Introduction de notions élémentaires sur les matériaux au niveau du cours de chimie minérale du 1<sup>er</sup> cycle*

par Roger Naslain

### 27 Pages d'histoire

*Gerhardt. Auguste Laurent*

par Chemicus

### 31 Les livres

Analyses des livres reçus

### 39 Communiqués et informations

### 43 Informations S.C.F.

Réunions

Communiqués S.C.F.

Nouveaux Membres

Nécrologie

Compte rendu des séances des Sections régionales

Demandes et offres diverses

Sommaires des fascicules de septembre-octobre du B.S.C.F.

## 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 10 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'aventure chimique : des cavernes aux géants industriels

par Roland Guinier du Vignaud et Brigitte Melen

L'évolution de la chimie à travers les siècles, ressemble beaucoup à celle de la médecine. A ses débuts c'est un art empirique, puis un art tout court nourri de connaissances fragiles, ensuite une science balbutiante qui s'affirme peu à peu, et donne enfin naissance à une industrie.

A ce dernier stade la médecine se sépare de la chimie. Mais pas le médecin du chimiste, puisque l'un pratique en partie grâce aux découvertes de l'autre, quand il n'y participe pas lui-même.

Il serait injuste de rejeter dédaigneusement les acquis des périodes obscures, sous prétexte qu'ils ont été le fruit du hasard, c'est-à-dire de la rencontre heureuse de superstitions et de procédés empiriques.

L'art chimique devient partie intégrante de la vie de l'homme, du jour où celui-ci acquiert l'intelligence. A l'âge des cavernes déjà, nos ancêtres utilisent de multiples réactions pour transformer certaines substances, dont l'utilisation leur facilitera l'existence. Que ce soit pour la domestication du feu, la fermentation de l'alcool, le tannage des peaux, la démarche même grossière est la même : des éléments bruts sont affinés.

Sans doute ce que nous appelons aujourd'hui la recherche expérimentale, mettra-t-elle de nombreux siècles à faire son apparition. Et pourtant, son origine se perd dans la nuit des temps.

Il paraît en effet inconcevable que les coïncidences aient joué un rôle unique dans certaines découvertes, comme par exemple la préparation de la poudre tyrienne à partir d'un simple coquillage, ou encore l'invention de la poudre à canon par un génial Chinois dont l'Histoire n'a pas retenu le nom. Cet expérimentateur inspiré n'est certainement pas tombé du premier coup sur l'explosive combinaison qui consiste à mélanger du soufre, du salpêtre et du charbon de bois. On peut en dire autant pour les procédés de teinture, de blanchissage, de fabrication du verre, du brassage, du travail des métaux, de l'embaumement des cadavres, qui n'avaient plus de secrets pour nombres de civilisations, depuis longtemps disparues.

Il reste cependant, que ces percées dans le royaume de la connaissance peuvent être comparées aux fugaces lucioles qui brillent

dans la nuit. Car l'humanité est restée longtemps plongée dans l'obscurité des idées fausses.

Pendant vingt-et-un siècles l'eau a été un « corps simple ». Pourquoi? Parce que Empédocle l'avait dit, que Platon avait repris cette affirmation, laquelle fut renforcée ensuite par l'autorité d'Aristote. On ne peut en rajouter plus. C'est en 1781 qu'un jeune Anglais irrespectueux jette par terre ce bel édifice. Rendons grâce à Henry Cavendish et à son  $H_2O$ ; il a donné, sans le savoir, le coup d'envoi au démarrage de la chimie moderne.

Enfin, n'oublions pas les alchimistes, ils nous ont donné beaucoup : l'éprouvette, l'alambic, la cornue à col, le creuset fermé ou à couvercle. Tout cet attirail sort de leurs étranges laboratoires.

On dit qu'ils ont gardé leurs secrets. Peut-être. Mais certainement pas tous, puisque la distillation, la méthode pour convertir un liquide ou un solide en gaz, la recondensation, le point d'ébullition propre à chaque substance, la possibilité de les séparer lorsqu'elles sont mélangées en contrôlant la température de cette même ébullition, tout cela, et bien d'autres choses encore, est le fruit de leurs insolites recherches. De surcroît, nous leur devons un langage merveilleux de poésie et de justesse. Entre autres ils ont inventé « l'esprit de vin »!

Dès lors, au début du siècle dernier les principaux éléments sont en place. On sait comment il faut faire pour arriver à tel ou tel résultat, les savants vont désormais chercher le *pourquoi*.

Ainsi commence la grande aventure de la chimie moderne, en plein épanouissement aujourd'hui. A ses côtés naît, grandit, explose l'industrie géante que nous connaissons.

L'âge du synthétique apparaît avec Berthelot, après lui plus de 400 000 combinaisons de molécules seront découvertes, des millions demain ou après-demain.

Dans tous les états industrialisés de colossales entreprises, employant des centaines de milliers d'ouvriers et de chercheurs, produisent chaque année davantage pour répondre aux besoins croissants de la planète.

Les guerres modernes engendrent des progrès considérables dans l'industrie chimique. Il est loin le temps (avant 1914) où les États-Unis achetaient 90% de leurs teintures et produits pharmaceutiques à l'Allemagne de Guillaume II!

Aujourd'hui ils sont les premiers producteurs mondiaux de produits chimiques, suivis de l'U.R.S.S., de l'Allemagne, de la Grande-Bretagne, du Japon et de la France.



## Une industrie multinationale

La chimie est une industrie de capitaux typiquement représentative des systèmes économiques multinationaux, car les marchés nationaux sont devenus trop étroits pour amortir les investissements massifs qu'exigent désormais la création de nouvelles unités de production et la mise au point de nouvelles technologies.

C'était, jusqu'à il y a une quarantaine d'années, une industrie d'aval. Depuis elle n'a cessé de remonter vers l'amont, vers le pétrole.

Il y a eu un renouvellement technologique tel, que les risques d'investissement ne peuvent guère être pris pour une durée supérieure à 5 ans. C'est donc une industrie à cycles courts, mais de grande amplitude. Grande amplitude, parce qu'on cherche à créer des unités de production de plus en plus grandes (les investissements étant de plus en plus élevés). Si bien qu'après la mise en route d'une unité, une période de surcapacité succède toujours brusquement à une période d'insuffisance de capacité de production. L'équilibre se rétablit au bout de quelques mois, voire de quelques années, lorsque l'augmentation de la consommation rattrape l'offre. « Pénurie aujourd'hui, surproduction demain » c'est le dilemme des chimistes.

L'évolution des procédés de production est de plus en plus tributaire des complexes pétroliers et de la pétrochimie. L'industrie chimique, grande mangeuse de capitaux et grande productrice de valeur ajoutée, se trouve face à face avec une industrie pétrolière, également grande mangeuse de capitaux, détentrice des matières premières vitales, mais qui considère parfois la chimie comme un débouché secondaire.

En Europe la chimie est dominée par l'Allemagne. Mais d'importants investissements ont été réalisés au Bénélux, généralement par des groupes étrangers.

Les points de faiblesse de l'industrie chimique française tiennent au fait que l'évolution des structures a été retardée jusqu'à ces dernières années par un protectionnisme excessif. Les unités de production se sont multipliées pour répondre aux besoins du marché national, mais on n'a pas cherché à créer des unités de taille internationale, d'où une dispersion géographique et structurelle qui alourdit les frais de gestion des groupes; en ce qui concerne les efforts de recherche, ils sont jugés « honorables » quant au volume, mais ils ne sont pas efficaces, car trop peu concentrés.

A l'origine de tout cela, des raisons historiques : avant 1914 déjà, l'Allemagne avait axé sa politique industrielle sur la chimie qui représentait près de la moitié de sa production nationale, et y consacrait d'importants crédits de recherche. C'est donc une longue tradition qui a entraîné les entreprises allemandes à s'engager dans une course aventureuse qui explique à la fois, la puissance et l'endettement de la chimie germanique.

En France, l'industrie chimique n'occupe pas, dans l'échelle des valeurs industrielles, la place privilégiée qu'elle occupe en Allemagne. La grande chimie moderne ne s'est créée en France que vers les années 1945-1955, avec le lancement de nouveaux produits comme le nylon et les plastiques. Mais dans les groupes plurisectoriels, on remarque souvent qu'il a été jugé plus intéressant d'investir dans d'autres secteurs que celui de la chimie.

Ce manque d'audace dans la politique financière des sociétés chimiques françaises leur a souvent permis de mieux surmonter les aléas de la conjoncture en période de crise (en 1966, 1967 et 1968, par exemple). Mais il se traduit aujourd'hui par des retards d'investissements qui se répercutent sur la production, avec plusieurs années de

décalage. Un avantage cependant (si l'on peut dire!), les sociétés chimiques françaises investissant moins, sont finalement parmi les moins endettées d'Europe, beaucoup moins, en tout cas, que les firmes allemandes.

## Le salut est dans la dimension

Pas de répit dans la course à ce qu'on appelle la « dimension critique ». La bataille pour la grande dimension est plus décisive pour l'industrie chimique que pour d'autres secteurs. Le gigantisme (technique et financier) s'impose pour trois raisons : parce qu'il s'agit d'un secteur lourd et à évolution technique rapide. L'investissement doit être d'autant plus massif que les besoins sont pressants;

parce que le prix de revient pour un même produit de base est d'autant plus faible que le volume de production est grand; parce que l'entreprise chimique se doit d'assurer des débouchés à sa production massive, et qu'il lui faut un appareil commercial à l'échelle mondiale. D'où une nécessaire fuite en avant.

## Évolution depuis la guerre

L'industrie chimique française est l'un des secteurs industriels qui ont réalisé la plus forte expansion depuis la guerre.

Le chiffre d'affaires qui a été de 26,6 milliards de francs en 1965, s'est élevé à 29 milliards l'année suivante. En outre, la production a doublé de 1959 à 1966, bondissant de l'indice 100 à l'indice 204. Ce remarquable taux de progression annuel qui dépasse les 13 %, a pulvérisé en 1966 les objectifs du V<sup>e</sup> Plan.

Jusqu'en 1968 on peut écrire que cette importante branche de l'activité nationale s'épanouira sans à coups.

Les exportations, par exemple, progressent régulièrement de 15 % l'an. De nombreuses unités nouvelles sont mises en route, cependant que l'on assiste à la naissance d'un mouvement de fusions et d'absorptions. Ces années là sont placées sous le signe de l'euphorie, la branche la plus moderne de la chimie, celle des hydrocarbures en profite le plus largement.

Si on ne peut pas dire que 1968 fut un tournant pour l'industrie chimique, il faut cependant souligner que la grande crise qui secoua la société française contraria pour un temps son irrésistible ascension. Avant les grèves, le taux d'expansion se maintenait aux alentours de 13 %, après le déclenchement de celles-ci, ce pourcentage se retrouva ramené à 4 % pour le premier semestre.

Mais les dégâts n'étaient pas bien grands. La vive reprise de Septembre permit de combler les retards. Et à la fin de l'année le taux de croissance de l'industrie chimique avait dépassé un honorable 9 %, alors que les objectifs du Plan prévoyaient 8,3 %.

Une seule ombre, pour la première fois depuis longtemps, la balance commerciale avec l'étranger accusait un léger déficit.

Mais l'âge d'or n'était pas terminé, tant s'en faut. Passée la tourmente de 1968, la prospérité reprit l'année suivante. La demande tant sur le marché intérieur que sur les marchés extérieurs, redevint très forte. En plus les manipulations monétaires (dévaluation du franc, réévaluation du mark) favorisent au plus haut point notre industrie, qui malgré des capacités accrues, travaille à la limite extrême de ses possibilités.

On constate en même temps, une augmentation notable des charges des entreprises; celles-ci sont compensées par la hausse des prix.

Dans la foulée donc, la production progresse de 20 %, ce qui est beaucoup sans doute, cependant il faut souligner que dans ce

pourcentage le rattrapage des grèves de l'année précédente est compris.

Mais comme disait Knock : « Les gens bien portants sont des malades qui s'ignorent. » Cette réflexion pessimiste peut s'appliquer à certaines périodes de l'histoire de l'économie.

Ce temps d'euphorie pour l'industrie chimique dissimule mal l'amorce d'un retournement de la situation. Les premières à y être sensibles sont les firmes allemandes. Leurs bénéfices chûtent brusquement entre 1968 et 1969. Chez Hoechst ils passent de 58 à 13,4 %, chez Bayer de 44 à 11 %; quant à la B.A.S.F. le recul est spectaculaire, de 33 à 2 %.

Ces difficultés surviennent au moment où d'importants programmes d'investissements sont en voie de réalisation.

Les industriels d'Outre-Rhin encaissent durement les effets conjugués de la revalorisation du mark, qui a rendu leurs produits plus chers sur les marchés internationaux, et la dévaluation du franc français, laquelle pour l'instant nous favorise.

Mais les nuages s'accroissent, 1970, « c'est l'année la plus dure d'après guerre », selon les termes du Professeur Timm, Président de la B.A.S.F.

Dans tous les grands pays producteurs, les taux de progression reculent, de 30 à 50 % et même parfois plus. L'Europe dans son ensemble et les États-Unis ne sont pas épargnés. Seule l'Italie tire son épingle du jeu.

Les sociétés américaines sont parmi les plus touchées; leurs bénéfices diminuent parfois considérablement de — 8 % pour la Du Pont de Nemours, jusqu'à — 30 % chez la Dow Chemical.

Pour sa part, la France dans ce domaine subit une dépression modérée. Les branches qui souffrent le plus de cette mini-crise sont celles dont les capacités de production sont insuffisantes, parce que les investissements prévus en 1968 n'ont pu être réalisés. L'heure n'étant pas à cette époque aux placements de capitaux dans un pays bouleversé. Autres freins, l'augmentation des salaires et la hausse des coûts de production. Malgré tout, le chiffre d'affaires de Rhône-Poulenc enregistre une hausse de 8,6 % celle des bénéfices étant de 16 %.

## Force et faiblesse de l'industrie française

C'est en 1970 que la stratégie des compagnies françaises et allemandes emprunte deux voies divergentes.

Touchées par la crise, les firmes d'Outre-Rhin laissent passer l'orage. Chez nous Rhône-Poulenc, au contraire, se lance dans un ambitieux programme de développement de 5 milliards de francs sur trois ans, et ce en pleine période de surproduction mondiale, notamment dans le secteur des engrais, et avec un léger décalage des textiles.

Cependant ce choix semble s'être révélé habile, puisque le « premier » français s'est trouvé en position favorable, lorsque la pénurie fit plus tard son apparition.

Il est indispensable de souligner que le problème des investissements est fondamental pour l'industrie chimique. Même en période de difficultés, elle ne peut y renoncer, simplement les « ajuster » avec une marge étroite.

Le moindre retard pris sur les autres (l'avance constante de la technologie et de ses applications n'attend pas) peut être mortel. Malgré tous ses efforts, et ses résultats honorables face à la redoutable concurrence internationale, l'industrie chimique française est vulnérable. Elle l'est à plusieurs niveaux. Ainsi son importance à l'échelon national ne doit pas faire illusion. Elle pèse trop peu par rapport aux géants mondiaux. Le chiffre d'affaires de Rhône-Poulenc, première firme française dans cette branche, place cette

entreprise au 11<sup>e</sup> rang international, derrière Du Pont, l'Union Carbide, I.C.I., Montedison, Hoechst, Monsanto, Bayer, Dow et B.A.S.F. Problème semblable pour les marges bénéficiaires : 3,8 % pour Rhône-Poulenc, contre 10 % chez la Du Pont ; 6,1 % à la B.A.S.F., 6 % chez I.C.I.

Faiblesse encore dans les efforts d'investissement, inférieure en volume et en pourcentage aux gros concurrents étrangers.

### Croissance des difficultés

A partir de 1971, « l'âge d'or » semble s'éloigner chaque jour davantage, avec des hauts et des bas. La concurrence internationale se fait plus acharnée, tandis que des symptômes de surcapacités de production apparaissent, auxquels s'ajoutent la hausse des coûts et la baisse des prix de vente. Les programmes d'investissements sont réduits, tandis que l'on tente d'utiliser d'une façon plus rationnelle les installations existantes. Cette politique offre des avantages immédiats et des inconvénients potentiels : les Américains mal à l'aise sur leur marché intérieur risquent de s'intéresser encore plus au marché européen. Là-dessus se greffe le début des incertitudes monétaires, dont aujourd'hui encore, nous sommes loin d'être sortis.

En 1972, malgré la revalorisation du mark, l'industrie allemande se redresse (B.A.S.F. + 28,8 % de bénéfices par rapport à 1971) dans un contexte de crise internationale.

Ailleurs l'excédent des capacités productrices n'est pas épongé, tandis que les marges bénéficiaires se réduisent.

Cette conjoncture engendre en France de nombreuses restructurations dans les groupes déjà constitués en 1971 et avant. Il s'agit de Saint-Gobain-Pont-à-Mousson, Pechiney-Ugine-Kuhlmann, Nobel-Bozel. Mais l'expansion végète à 9 %, alors que le VI<sup>e</sup> Plan fixait un objectif de 12,5 %. En outre, les Japonais font une entrée remarquée sur le terrain de chasse européen : Mitsubishi s'installe en Belgique...

Début 1973, miracle ! La situation se renverse complètement. Les activités reprennent, la rentabilité des affaires s'améliore, le marasme s'évanouit. « l'âge d'or » des années 60 reparaît à l'horizon. En 6 mois, la production française croît en volume de 16 %, le chiffre d'affaires de 20 %, les échanges avec l'extérieur s'équilibrent...

Mais à part quelques Cassandre, personne n'avait prévu la crise pétrolière qui au deuxième semestre, fond sur les pays industrialisés. Elle se double d'un renforcement de la dépréciation monétaire mondiale. Les approvisionnements deviennent de plus

en plus difficiles, c'est la pré-pénurie. En aval les commandes sont majorées (achats de précaution), en amont les vendeurs répartissent les livraisons à leur manière. Les prix s'envolent, partout, de plus belle.

Deux secteurs, dépendant plus que d'autres des livraisons arabes sont touchés : les plastiques et les fibres chimiques. Le naphta manque (on parle déjà de marché noir), le benzène, le toluène... se font rares. Pour certains de ces derniers produits, leur raréfaction est due aux campagnes anti-pollution qui ont empêché la construction d'usines nouvelles, aux États-Unis notamment. Leur production fait donc défaut aujourd'hui.

1974 est né sous le signe de l'incertitude. L'industrie chimique mondiale en pâtit comme les autres, et même plus.

Les investissements à réaliser, l'énergie qu'elle consomme, les matières premières dont elle a besoin augmentent à une vitesse jamais atteinte depuis la dernière guerre. Mais il ne s'agit plus de crise dans un seul secteur, tous sont logés à la même enseigne. Plus que jamais, les responsables devront démontrer du courage et surtout faire preuve d'imagination, pour en sortir. Avant que les dégâts ne soient trop grands et qu'il ne soit trop tard.

## Faisons le point

### Les hydrates de gaz ou clathrates d'eau et leurs perspectives d'application

par Norbert Gérard  
et René Pernolet

(Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides,  
Faculté des sciences Mirande, 21000 Dijon)

#### Historique

L'histoire des hydrates de gaz débute en 1810, avec la préparation de l'hydrate de chlore par H. Davy (1).

Tout au long du 19<sup>e</sup> siècle, ces corps, considérés comme des curiosités de laboratoire, font l'objet de nombreux travaux que signent en France : Berthelot (2), Cailletet (3), de Forcrand (4), et Villard (5). Ces auteurs ont synthétisé les hydrates de quelques dizaines de gaz et de liquides organiques : halogènes, halogénures organiques, hydracides, dérivés du soufre et de l'oxygène et en dernier lieu, hydrocarbures légers. Puis l'intérêt pour ces corps décroît pour se manifester à nouveau à partir de 1930, période où se développe aux États-Unis l'utilisation du gaz naturel comme source d'énergie. En effet, on découvre que l'obturation fréquente des gazoducs, sous pression, résulte de la formation de bouchons d'hydrates des hydrocarbures légers présents dans les gaz naturels. De nombreuses études, à caractère plus ou moins appliqué, sont alors entreprises pour déterminer les conditions de formation et surtout de décomposition ou d'inhibition à la formation de ces composés : Hammerschmidt (6), Deaton et Frost (7).

C'est au cours de telles études que Hammerschmidt (6), en 1936 découvre que la dissociation de l'hydrate formé à partir d'un mélange d'hydrocarbures donne libère un mélange de gaz de composition très différente ; il met ainsi en évidence l'aptitude au fractionnement sélectif des hydrates de gaz.

#### Formation

Une des caractéristiques des hydrates de gaz réside dans la difficulté d'empêcher leur formation lorsque ces derniers constituent des substances parasites (gazoducs) alors qu'il est difficile d'obtenir une formation contrôlée de ces composés, même lorsqu'on apporte à la reproductibilité des paramètres pression, température, la précision qui est celle du laboratoire.

La réaction de formation  $M + nH_2O \rightarrow M \cdot nH_2O$  exothermique (de l'ordre de 15 kcal par mole de gaz pour les hydrates d'hydrocarbures en  $C_2$ ) nécessite la germination et la croissance d'une phase solide, l'hydrate, à partir de la phase gazeuse et de l'eau, sans que l'on sache d'ailleurs précisément si cette dernière doit être sous forme liquide, solide ou encore à l'équilibre entre ces deux phases.

Le procédé le plus courant consiste à agiter de l'eau à une température voisine de 0 °C et sous des pressions s'échelonnant de quelques centaines de torrs à quelques milliers de bars, selon le gaz. Les appareils utilisés sont soit des bombes (figure 1), soit des systèmes dérivés du tube à compression de Cailletet (figure 2).

L'hydrate se présente sous la forme d'un solide blanc, semblable à de la neige, qui peut offrir l'aspect de pyramides à base carrée, Villard (5).

Devant la difficulté d'initiation de la formation des hydrates de gaz, les auteurs ont insisté sur les moyens d'obtention de la germination : agitation énergique, parfois en présence de billes : Barrer et Edge (8), addition d'impuretés ou de germes issus d'une première formation : Villard (5), Dewerd et Roncier (9). Il semble qu'actuellement, de



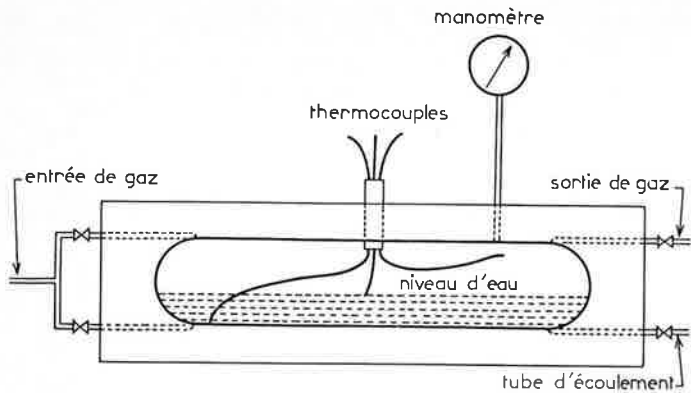


Figure 1. Appareil de Deaton et Frost pour l'étude des hydrates de gaz (7).

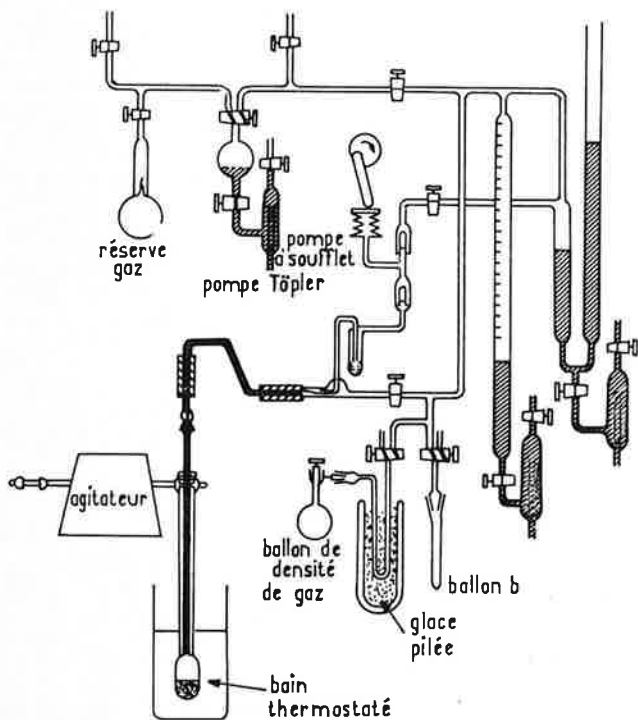
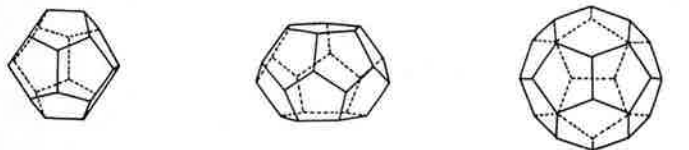


Figure 2. Appareil de Barrer et Edge (8) pour l'étude de la clathration sélective.

bons résultats, sur le plan de la reproductibilité des conditions expérimentales de formation, soient obtenus à partir de films liquides maintenus par tension superficielle sur des cadres métalliques : Pernolet (10).

### Structures

Dans les hydrates de gaz, l'édifice cristallin est constitué par l'assemblage des molécules d'eau liées par liaison hydrogène suivant des directions proches de celles du tétraèdre régulier. Ce réseau délimite des cages polyédriques creuses à 12, 14 ou 16 faces (figure 3) dont



Dodécaèdre pentagonal

Tétracaèdre

Hexadécaèdre

Figure 3. Sites polyédriques délimités par les molécules d'eau dans les hydrates de gaz.

l'intérieur peut être occupé par une molécule de gaz; les cages, de volumes différents, sont arrangées suivant deux types de structures cubiques simples que l'on désigne habituellement : structures I et II, de paramètres respectifs 12 et 17 Å (figures 4 et 5). Selon la taille des molécules de gaz, le réseau d'un hydrate simple, c'est-à-dire ne comprenant qu'un gaz, sera du type I ou du type II; de plus, dans la structure I, les molécules de gaz peuvent encore occuper soit presque tous les sites, comme dans l'hydrate de méthane, soit presque tous les « gros » sites seulement, comme dans l'hydrate d'éthane : Galloway et coll. (13). L'hydrate double, qui résulte de l'occupation par deux espèces chimiques différentes des deux types de sites présents dans la structure II, abrite dans les petites cages des molécules d'encom-

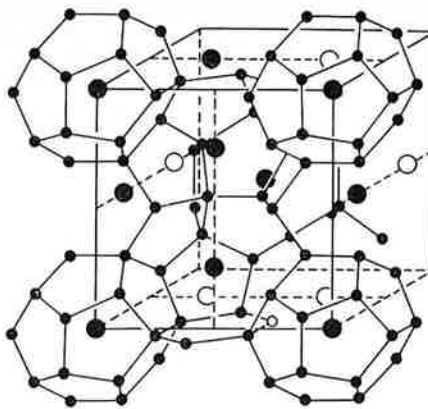


Figure 4. Maille élémentaire des hydrates de gaz (12). Structure I ( $a = 12 \text{ \AA}$ ).

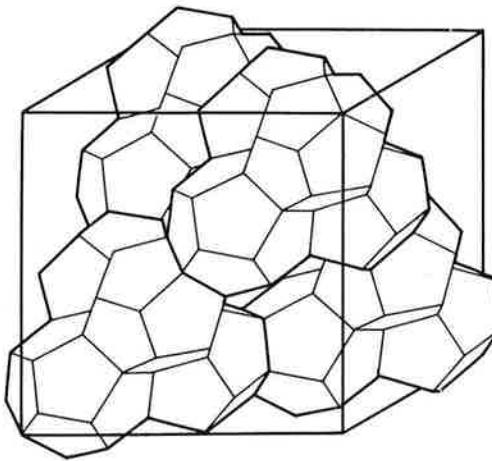


Figure 5. Maille élémentaire des hydrates de gaz (11) Structure II ( $a = 17 \text{ \AA}$ ).

brement stérique faible comme  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{CO}_2$ , gaz rares..., et dans les autres, de « grosses » molécules. Ces petites molécules sont appelées « Hilfsgase » par Von Stackelberg et Meinhold (14) parce qu'elles augmentent la température de décomposition de l'hydrate par rapport à celle de l'hydrate simple du gaz considéré. L'hydrate mixte, du point de vue structural, semble être un mélange des hydrates simples de chacun des gaz.

### Formule

Les différents types d'hydrates formés et les écarts à la stœchiométrie dans le remplissage des sites conduisent à des formules des types ci-dessous. Deux systématiques de formulation subsistent simultanément; généralement, le nombre de molécules d'eau est rapporté à une molécule de gaz, ce qui conduit aux formules suivantes :

Hydrates simples		Hydrates doubles
Structure I	Structure II	Structure II
$\text{CH}_4$ , 5,75 $\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_4$ , 7,67 $\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_8$ , 17 $\text{H}_2\text{O}$ $\text{CHCl}_3$ , 17 $\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_8$ , 2 $\text{H}_2\text{S}$ , 17 $\text{H}_2\text{O}$ $\text{CHCl}_3$ , 2 $\text{H}_2\text{Se}$ , 17 $\text{H}_2\text{O}$

Certains auteurs, Jeffrey et Mac Mullan (15), ont préconisé une formule basée sur le nombre de molécules contenues dans la maille unité :

Hydrates simples		Hydrates doubles
Structure I	Structure II	Structure II
8 $\text{CH}_4$ , 46 $\text{H}_2\text{O}$ 6 $\text{C}_2\text{H}_4$ , 46 $\text{H}_2\text{O}$	8 $\text{C}_3\text{H}_8$ , 136 $\text{H}_2\text{O}$ 8 $\text{CHCl}_3$ , 136 $\text{H}_2\text{O}$	8 $\text{C}_3\text{H}_8$ , 16 $\text{H}_2\text{S}$ , 136 $\text{H}_2\text{O}$ 8 $\text{CHCl}_3$ , 16 $\text{H}_2\text{Se}$ , 136 $\text{H}_2\text{O}$

## Applications des hydrates de gaz

Les applications possibles des hydrates de gaz sont liées à leur structure particulière de clathrates, c'est-à-dire de composés cages; cette structure leur permet de retenir emprisonnées de manière sélective des molécules gazeuses de formes et de tailles appropriées à celles des différents sites, sous des pressions partielles qui peuvent être considérables.

Actuellement, les applications semblent retenir l'attention à propos des hydrates de gaz : la purification des systèmes de phases hétérogènes eau-gaz, le stockage des hydrocarbures gazeux et le piégeage de substances gazeuses.

L'application des hydrates à la purification des systèmes eau-gaz constitue un domaine qui a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux et qui, d'autre part, reste riche de possibilités potentielles. La purification par formation d'hydrates peut être orientée selon trois processus différents : l'hydratation fractionnée, l'hydratation sélective de la phase gazeuse, l'hydratation sélective de la phase liquide.

### L'hydratation fractionnée

Elle résulte de la formation d'un hydrate mixte des différents constituants de la phase gazeuse dont la composition finale diffère de celle de cette phase initiale; la décomposition du solide restitue la phase gazeuse. L'hydratation fractionnée peut résulter soit de la formation des seuls hydrates mixtes comme c'est le cas pour les hydrocarbures légers de formules comprises entre  $C_1$  et  $C_4$  : Hammerschmidt (6), soit d'hydrates doubles mixtes, comme par exemple, dans le cas du système chloroforme-air qui conduit à un enrichissement en oxygène tel que la phase gazeuse libérée de l'hydrate renferme autant d'oxygène que d'azote : Von Stackelberg (16) en 1949. L'étude systématique du fractionnement des mélanges gazeux, par Barrer et coll. (8, 17, 18), et en particulier des mélanges de gaz rares, par Barrer et Edge (8), en 1967, aboutit aux observations suivantes :

- les facteurs de fractionnement sont souvent très grands, ils augmentent avec l'abaissement de la température de formation et traduisent le caractère très sélectif de la clathration envers le gaz inerte le plus lourd du mélange;
- lors de la formation des hydrates de structures I et II de mélanges gazeux binaires, la clathration est sélective vis-à-vis de molécules d'abord suffisamment petites pour pénétrer facilement dans les cavités du réseau de l'eau et ensuite, sphériques et condensables;
- les molécules et atomes sphériques comme le méthane et les gaz rares sont hydratés plus facilement que d'autres telles que l'azote, l'éthylène ou l'éthane, d'aptitude à la condensation comparable ou plus importante parce que les entropies de rotation des molécules sphériques dans les phases clathrate et gazeuse sont voisines.

### L'hydratation sélective de la phase gazeuse

Elle résulte de conditions, pression, température, etc..., telles que seul un des gaz donne l'hydrate. L'utilisation de cette méthode conduit en général à des produits de très haute pureté. Il est ainsi possible de séparer le protoxyde d'azote de synthèse, de l'air qui constitue l'impureté, en formant son hydrate sous dix atmosphères à 0 °C; l'hydrate stable à -20 °C est séparé du gaz : Villard (5). C'est également le cas du nitrométhane de la meilleure qualité commerciale qui peut encore être purifié par ce procédé : Lippert et coll. (19).

### L'hydratation sélective de la phase liquide

La séparation résulte de la formation de l'hydrate d'un gaz donné et de l'eau contenue dans la phase. Ce procédé a été préconisé, entre autres, pour le dessalement de l'eau de mer par Barduhn et coll. (20) et simultanément pour l'extraction du chlorure de sodium : Sugi et Saito (21), par formation des hydrates d'hydrocarbures légers : Pavlov et Medvedev (22), de dichloromonofluorométhane (le fréon R 21) : Sugi et Saito (21), de chlore et de gaz carbonique : Barduhn et coll. (23).

Le procédé de séparation à l'hydrate dans la phase liquide, bien que présentant des pertes théoriques d'énergie moindres que pour d'autres procédés, se heurte au problème de l'élimination de la phase liquide adsorbée sur les cristaux : Pavlov et Medvedev (22).

### Le stockage des hydrocarbures

Historiquement, la formation d'hydrates dans les canalisations sous pression a conduit les responsables des industries gazières à envisager l'utilisation de ces corps pour le stockage et le transport. Ce procédé apparaît sur le plan théorique comme nécessitant moins d'énergie que la liquéfaction pour des volumes emmagasinés importants.

Récemment, une équipe de chercheurs russes a émis l'hypothèse de l'existence de masses considérables d'hydrates de gaz naturels dans la partie supérieure de la croûte terrestre : Vasiliev et coll. (24). De nombreuses zones continentales de l'Alaska, du Canada et de l'U.R.S.S. (25 % de la surface des continents) et 90 % du manteau sédimentaire du fond des océans présentent des conditions de température et de pression propres à la formation et à l'accumulation d'hydrates

de gaz : Vasiliev et coll. (25). Cette hypothèse a été confirmée par le découverte des vastes gisements de Tyumen, en U.R.S.S. Selon Chersky et Makogon (26), chaque mètre cube d'hydrate renferme jusqu'à 200 m<sup>3</sup> de gaz et certaines réserves sont plusieurs fois supérieures à celles des gisements gazeux d'hydrocarbures naturels.

### Le piégeage d'entités chimiques

Certains auteurs ont préconisé l'utilisation d'hydrates pour le piégeage et le stockage de substances radioactives chimiquement inertes telles que le krypton 85 : Rotariu et coll. (27), ou au contraire, pour la conservation d'entités chimiques très réactives comme certains ions, radicaux et molécules en prévenant ainsi leur diffusion et leur recombinaison. C'est ainsi que par photolyse U.V. de molécules telles que  $CH_3SH$ ,  $C_2H_5SH$ ,  $H_2S$ , fixées dans des hydrates simples Goldberg (28), en 1964, a mis en évidence des radicaux et molécules :  $CH_3S^\bullet$ ,  $C_2H_5S^\bullet$ ,  $HS^\bullet$  et  $S_2$ ; les molécules d'hydrogène libérées diffusent de l'hydrate.

### Conclusion

L'étude bibliographique des hydrates de gaz montre que ceux-ci présentent de nombreuses possibilités potentielles d'application dont certaines ont déjà fait l'objet de travaux au niveau du laboratoire. Sur le plan fondamental, les recherches ont été relativement nombreuses mais peut-être souvent orientées dans quelques directions seulement, cependant que des domaines demeurent pratiquement inexplorés. Au plan de l'application et de la technologie, les études ont été rarement développées jusqu'au stade semi-industriel (sauf peut-être pour le dessalement de l'eau de mer). On peut cependant noter que les procédés faisant intervenir les hydrates de gaz présentent souvent, par rapport aux autres techniques, l'avantage de nécessiter moins d'énergie ce qui, dans le contexte actuel, devrait susciter un regain d'intérêt pour ces corps.

### Bibliographie

- (1) H. Davy, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 1811, 101, 30.
- (2) M. Berthelot, *Ann. Chim. et Phys.*, 1856, 3<sup>e</sup> série, 46, 490; 1878, 5<sup>e</sup> série, 14, 368.
- (3) L. Cailletet, *J. Pharm. et Chim.*, 1878, 4<sup>e</sup> série, 27, 88 ou *Bull. Soc. Chim. Paris*, 1878, 29, 110.
- (4) R. de Forcrand, *Ann. Chim. Phys.*, 1883, 28, 5.
- (5) P. Villard, *Ann. Chim. Phys.*, 1897, 7<sup>e</sup> série, 11, 289.
- (6) E. G. Hammerschmidt, *Industr. Engng. Chem.*, 1934, 26, 851; *Amer. Gas Assoc. Monthly*, 1936, 18 (7), 273.
- (7) W. M. Deaton and E. M. Frost, *Amer. Gas Assoc. Monthly*, 1937, June, 219.
- (8) R. M. Barrer and A. V. J. Edge, *Separation Science*, 1967, 2 (2), 145.
- (9) F. Dewerdet et M. Roncier, Communication au 88<sup>e</sup> congrès de l'Association technique de l'industrie du gaz en France, Evian, 1971.
- (10) R. Pernolet, Thèse de doctorat de spécialité, Dijon, 1973.
- (11) M. Von Stackelberg und H. R. Muller, *Naturwissenschaften*, 1951, 38, 456.
- (12) M. Von Stackelberg und H. R. Muller, *Z. Elektrochem.*, 1954, 58, 25.
- (13) T. J. Galloway, W. Ruska, P. S. Chappellear and R. Kobayashi, *Ind. Eng. Chem. Fundam. U.S.A.*, 1970, 9 (2), 237.
- (14) M. Von Stackelberg und W. Meinhold, *Z. Elektrochem.*, 1954, 58, 40.
- (15) G. A. Jeffrey and R. K. Mac Mullan, *Progr. Inorg. Chem.*, 1967, 8, 43.
- (16) M. Von Stackelberg, *Naturwissenschaften*, 1949, 36, 327, 359.
- (17) R. M. Barrer and W. I. Stuart, *Proc. R. Soc., Ser. A*, 1957, 242, 172.
- (18) R. M. Barrer and D. J. Ruzicka, *Trans. Faraday Soc.*, 1962, 58, 2239, 2253, 2262.
- (19) E. L. Lippert Jr., H. A. Palmer and F. F. Blankenship, *Proc. Oklahoma Acad. Sci.*, 1950, p. 115.
- (20) A. J. Barduhn, H. E. Towlson and Y. C. Hu, R and D Prog. Report No. 44, Office of Saline Water, U.S. Dept. of Interior, Washington, D.C., Sept. 1960.
- (21) J. Sugi et S. Saito, *Chim et Industr.*, 1968, 100 (8).
- (22) Pavlov et Medvedev, Institut des Sciences Techniques, ville de Achkhabad, Turkménistan, U.R.S.S.
- (23) A. T. Bozzo, H. S. Chen, J. R. Kass and A. J. Barduhn, *Proc. 4th. International Symposium on Fresh Water from the Sea, Heidelberg (R.F.A.)*, 1973, 3, 437.
- (24) V. G. Vasiliev, Y. F. Mokogon, F. A. Trebin, A. A. Trofimuk et N. V. Cherskiy, Coll. « Discoveries in the U.S.S.R. 1968-1969 », TCh II P I, Moscow, 1970.
- (25) V. G. Vasiliev, Y. F. Mokogon, A. A. Trofimuk et N. V. Cherskiy, 12<sup>e</sup> Congrès mondial du Gaz, Nice, 1973, I.G.U./A, 11-73.
- (26) N. Cherskiy et Y. Makogon, *Oil and Gas International*, 1970, 10 (8), 82.
- (27) G. J. Rotariu, E. L. Hoskins and D. M. Hatori, *U.S. Atomic Energy Comm., T.I.D.*, 17223.
- (28) P. Goldberg, *J. chem. Phys.*, 1964, 40, 427.

### La microscopie électronique à haute résolution : un nouveau moyen d'étude des structures cristallines

par G. Schiffmacher

*(Laboratoire de recherches sur les terres rares,  
C.N.R.S., 1, place Aristide-Briand, 92190 Meudon-  
Bellevue)*



La limite en résolution (donc en grandissement utile) des microscopes lumineux est liée aux phénomènes de diffraction. L'amélioration de la résolution est en relation avec une diminution de la longueur d'onde de la lumière utilisée. C'est ainsi qu'il existe des microscopes fonctionnant dans l'ultraviolet. Pour de plus courtes longueurs d'ondes, domaine des rayons X et des rayons  $\gamma$ , on ne connaît pas de systèmes analogues aux lentilles capables de dévier et de focaliser un faisceau. Ce que l'on nomme improprement microscope à rayons X n'est qu'un dispositif projetant des ombres à partir d'une source ponctuelle; la difficulté d'obtenir des sources brillantes et de faible diamètre limite le grandissement à quelques milliers de fois.

#### Le microscope électronique

Le microscope électronique est possible grâce à l'existence d'une onde associée à un électron en déplacement. Le fait que l'électron soit une particule chargée électriquement permet d'agir sur sa trajectoire à l'aide de champs électromagnétiques formant lentilles. La figure 1 montre d'une façon schématique le trajet des électrons. Sur la figure *a* la lentille intermédiaire est mise au point sur l'image donnée par la lentille objectif. Sur la figure *b*, la mise au point est sur le plan focal de l'objectif. On obtient l'image de diffraction d'une région déterminée de l'objet examiné. Cette dernière possibilité, obtenue en changeant les conditions d'excitation de la lentille, est très intéressante pour la détermination de la nature et de la structure des composés étudiés. On obtient l'équivalent d'un diagramme de RX, de poudre lorsque la zone étudiée contient de



nombreux cristaux ou diagramme de Laue lorsqu'un seul cristal est examiné, cristal dont la taille peut être très faible (quelques milliers d'Angströms). Cette technique n'est utilisable bien évidemment que pour les observations du matériau lui-même et non des répliques de la surface.

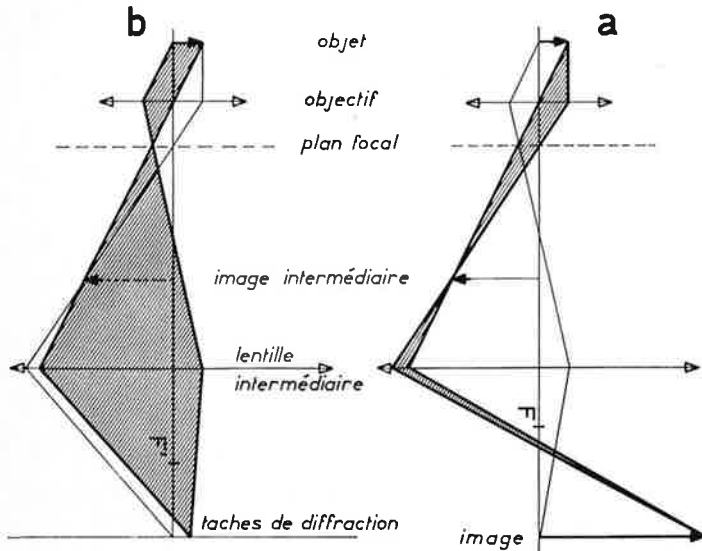


Figure 1.

Les figures 1a et 1b donnent le schéma de principe (tout à fait analogue à celui d'un microscope optique). Il y a en outre une ou deux lentilles jouant le rôle de condenseur après la source d'électron (un filament de W chauffé). Les électrons sont accélérés par une différence de potentiel qui peut être variable, généralement de l'ordre de 100 kV dans les microscopes courants. L'image obtenue par la lentille intermédiaire est ensuite reprise et projetée sur un écran fluorescent ou sur une plaque photo par une dernière lentille.

L'interaction des électrons avec la matière limite l'épaisseur des échantillons observables à environ 2 000 Å ce qui pose des problèmes de préparation des échantillons.

Le gros avantage des électrons est la faible longueur d'onde qui leur est associée. On a pour 100 kV :  $\lambda = 0,04 \text{ \AA}$  (alors que la lumière visible est de l'ordre de 4 000 à 8 000 Å). Le principal obstacle à l'obtention de forts grossissements étant la limite de résolution liée au phénomène de diffraction et celui-ci dépendant de la longueur d'onde, l'avantage des électrons sur la lumière est tout de suite évident.

### Limites de la résolution en microscopie électronique

La première des causes qui limitent la résolution est la diffraction. La théorie de Abbe donne la résolution (distance minimum pour laquelle 2 points restent distincts) en fonction de la longueur d'onde et de l'angle d'ouverture  $\alpha$  de la lentille, angle sous lequel on voit le diamètre de la lentille à partir du plan de l'objet. On a la relation :

$$d = \frac{0,6 \lambda}{\sin \alpha}$$

Cependant on est limité dans l'augmentation de l'ouverture de la lentille par l'aberration de sphéricité les rayons non parallèles à l'axe donnant, comme image d'un point une tache de rayon  $\rho = C_s \alpha^3$ .

Le coefficient  $C_s$  est de l'ordre de 1 à 2 fois la distance focale de la lentille, soit pour les microscopes courants, 1 à 2 mm.

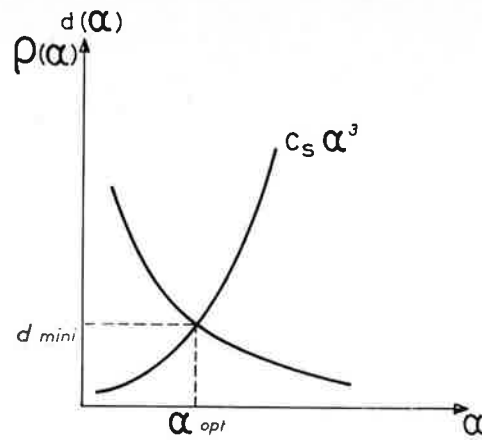


Figure 2.

La figure 2 montre l'évolution de ces deux facteurs en fonction de  $\alpha$ . On voit qu'il existe une valeur optimum de  $\alpha$  qui est :

$$\alpha_{opt} = 0,88 \left( \frac{\lambda}{C_s} \right)^{1/4}$$

Ce qui donne une résolution limite de  $d = 0,68 \lambda^{3/4} C_s^{1/4}$ . Pour la valeur de 100 kV on obtient une valeur  $d = 2 \text{ à } 3 \text{ \AA}$ .

Il existe d'autres causes limitant le pouvoir séparateur. Les plus importantes sont les fluctuations de courant et de tension de l'alimentation des lentilles. Ces fluctuations font en particulier varier la distance focale de la lentille. Le pouvoir séparateur est alors limité par :

$$d = \left[ \lambda C_c \left( \frac{2 \Delta I}{I} + \frac{\Delta V}{V} \right) \right]^{1/2}$$

Le coefficient d'aberration chromatique  $C_c$  est de l'ordre de la distance focale. Quant à la stabilité, elle est couramment de l'ordre de  $10^{-5}$ . On obtient pour  $d$  à 100 kV :

$$d \rightarrow 2 \text{ \AA}$$

Les autres causes limitant la séparation sont les défauts de centrage et l'aberration de coma. Elles correspondent à une limite de résolution de l'ordre de 0,5 à 1 Å et sont pour l'instant moins importantes que les 3 défauts précités.

On peut dire qu'au total la résolution limite d'un microscope de 100 kV est aux alentours de 2 Å. Cette limite est atteinte dans les appareils les plus récents au prix de la diminution des performances mécaniques. En effet, il est nécessaire que la stabilité des supports vis-à-vis des contraintes, des vibrations et des dérives thermiques soit suffisante pour que l'image reste stable au cours des quelques secondes que dure une exposition photographique. Ces qualités mécaniques ne sont pas encore atteintes pour les platines goniométriques et ce sont elles qui limitent actuellement la résolution aux environs de 5 à 7 Å pour ces platines.

### Images de réseau

La formation du contraste en microscopie électronique est le plus souvent due non pas à des absorptions différentes suivant les zones mais à la diffraction d'une partie du faisceau. Le diaphragme de contraste permet d'éliminer tous les faisceaux diffractés et de ne garder que le faisceau direct. Suivant l'orientation des plans cristallins les électrons auront été plus ou moins diffractés et l'on obtient une image contrastée dite en fond clair.

Il est possible de mettre en évidence une famille de plans en ne laissant passer, soit par inclinaison du faisceau, soit par déplacement du diaphragme, que le faisceau diffracté correspondant à cette famille de plan : on obtient une image en fond noir.

La capacité d'obtenir une résolution ponctuelle de 3 Å amène la possibilité de former des images des réseaux cristallographiques.

Si l'on laisse l'image se former à l'aide de deux (ou plusieurs) faisceaux : le faisceau transmis directement et un des faisceaux diffractés, on peut observer, à condition d'avoir une résolution suffisante, les interférences entre ces faisceaux qui vont donner une image du réseau cristallin. Les premiers résultats ont été observés avec des minéraux particuliers dont les distances interréticulaires étaient importantes (12 Å), tels que les phtalocyanines.

Les progrès technologiques récents dans la construction des microscopes, ayant abaissé la limite de résolution à 3 Å (la résolution d'un système de plans réguliers étant même de 1,4 Å) ouvrent la voie à un grand nombre d'études sur des matériaux très variés.

En exemple, la figure 4 montre l'image de l'hexadécachlorophtalocyanine de Cu (obtenu par Uyeda). La formule de cette molécule est donnée par la figure 3. Les molécules de phtalocyanine sont empilées suivant l'axe C du cristal et légèrement inclinées sur cet axe. La figure obtenue par microscopie électronique est bien la projection sur un plan de cet empilement de molécules, l'inclinaison sur l'axe expliquant la forme rectangulaire.

Cet exemple montre qu'il est devenu possible de voir

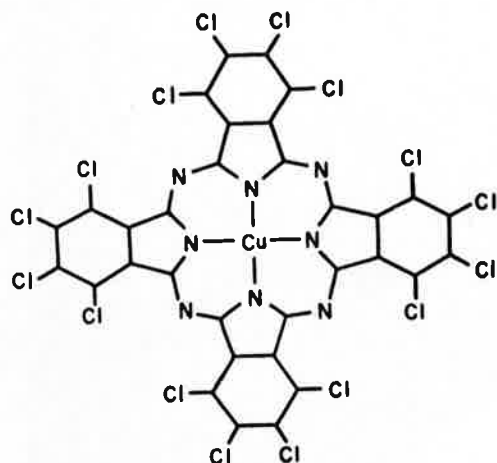


Figure 3.

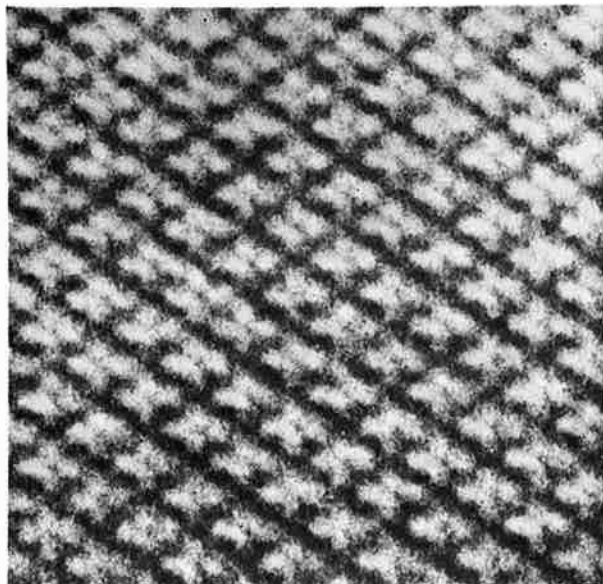


Figure 4.

directement la forme des molécules. Les études faites jusqu'à présent étaient basées le plus souvent sur la diffraction des rayons X et il fallait reconstruire la forme réelle à partir d'un modèle déduit des propriétés physiques et chimiques. La vision directe en microscopie électronique permet de confirmer les modèles utilisés.

### Structures cristallographiques et non stœchiométrie

Une application importante de nouvelles possibilités offertes par la haute résolution, dans le domaine des structures cristallines, est l'étude de la non stœchiométrie. La non stœchiométrie pose des problèmes ardues qu'il est difficile de résoudre avec les moyens habituels : analyse chimique, analyse thermique, analyse thermique différentielle, diffraction X et diffraction d'électrons. C'est un problème lié à celui de la nature et de la distribution des défauts. La haute résolution en microscopie électronique peut permettre de voir et de classer les défauts plans (sous réserve d'une orientation convenable) et certains défauts ponctuels. De même les relations ordre-désordre, les relations d'antiphase peuvent être mises en évidence au niveau du plan atomique.

Une substance non stœchiométrique est habituellement décrite comme une solution solide, désordonnée, de composition variable. Cette représentation est traduite par un solide contenant un grand nombre de défauts ponctuels disposés au hasard. Or il a été montré que la structure était stabilisée par une organisation de ces défauts. Un premier type d'organisation de ces défauts peut être décrit comme l'assimilation des défauts à des éléments structuraux du cristal réorganisé. Un deuxième type consiste à remplacer un grand nombre de défauts par un seul défaut complexe (souvent d'ailleurs sous la forme de singularité plane). Dans tous les cas il y a changement minimal de la structure dont un sous-réseau reste inchangé. Il y a deux sortes de structure où un grand nombre de défauts ponctuels sont remplacés par une singularité plane :

a) la première correspond à l'insertion d'un feuillet de structure modifiée qui interrompt plus ou moins périodiquement le réseau : défaut de Wadsley ;  
b) la deuxième correspond à l'élimination complète d'un plan d'anion suivant un plan de cisaillement cristallographique ; les deux blocs restants se rejoignent par glissement suivant ce plan (fig. 5). On peut obtenir ainsi un réseau anionique sans défaut et deux réseaux de cation en antiphase. La structure est dans ces conditions très peu perturbée.

Parmi des composés favorables à l'étude des défauts et de la non stœchiométrie, il y a deux types de structures.

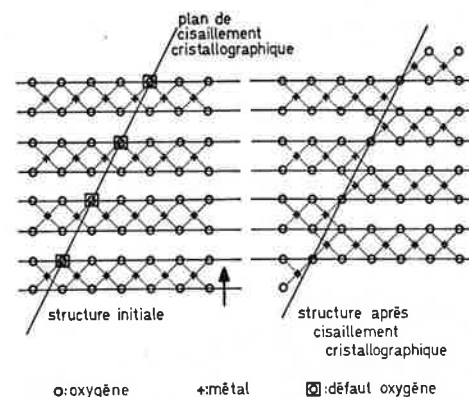


Figure 5.

A) Tout d'abord toutes les structures à empilement de feuillets (de composition identique ou différente). Des exemples courants en sont le graphite, les silicates type mica, certains oxydes de terres rares.

Dans ces composés il se trouve des défauts spécifiques : tous les types de défauts d'empilement. Tout d'abord pour des structures possédant un axe 3, existe le polytypisme. Ensuite il y a possibilité d'insertion entre les feuillets de composés variés, par exemple insertion de composés organiques telle la pyridine entre les plans structuraux de  $TaS_2$ . La microscopie haute résolution permet de voir le mode d'insertion et les perturbations apportées à  $TaS_2$  dans ce type de composés. Une troisième possibilité est celle des intercroissances syntaxiques qui correspondent à l'empilement sur un axe de microdomaines de structures ou de composés différents. Les oxydes de terres rares type  $PrO_x$  ont des structures de ce type encore mal résolues.

La syntaxie mène à des cas très compliqués, par exemple les ferrites hexagonaux. Les ferrites hexagonaux sont formés par des oxydes de Ba, de  $Fe^{3+}$  et d'un cation  $M^{2+}$  (Zn, Ni, Co ou Fe). Il existe trois types de blocs élémentaires :  $M_2Fe_2O_8$  (S) de 4,8 Å,  $BaFe_{12}O_{19}$  (M) de 11,6 Å et  $Ba_2M_3Fe_{12}O_{22}$  (Y) de 14,5 Å. Les empilements MS ou MY sont très importants, la période la plus longue est actuellement de 1 577 Å. La résolution a pu en être faite par microscopie électronique classique. Ces composés, après attaque chlorhydrique donnent en effet des paliers d'attaque dont la longueur permet de déterminer la succession des blocs.

Ce cas de syntaxie ordonnée pose le difficile problème théorique (non résolu), de trouver un mécanisme permettant de transmettre une information à très longue distance.

B) Un autre type d'empilement est celui constitué par des chaînes de motifs identiques suivant un certain axe, chaînes reliées entre elles pour former des blocs dont la répétition suivant les deux autres axes va former le cristal. C'est en particulier le cas des oxydes formés par des assemblages d'octaèdres type  $ReO_3$  oxydes de W (à la base des composés appelés « bronzes ») des oxydes de niobium et leurs dérivés par diverses substitutions. La figure 6 représente le modèle de la structure de  $H-Nb_2O_5$  : le motif est un octaèdre d'oxygènes centrés sur un niobium. Les carrés représentent des files d'octaèdres qui sont joints par leur sommet. Ces files d'octaèdres ont des sommets communs et forment des blocs. En traits plus fins sont représentés des blocs décalés suivant l'axe  $b$ , de la distance  $b/2$ . La liaison entre blocs se fait par des arêtes communes. Ici est représentée une structure formée de blocs  $4 \times 3$  et  $5 \times 3$ . L'image de cet oxyde observé au microscope à haute résolution est donnée figure 7. Les taches blanches représentent les vides entre les files d'octaèdres. Cette image est en parfaite correspondance avec le schéma proposé pour la structure de  $H-Nb_2O_5$ .

Les composés décrits par ces types d'empilements sont aussi ceux pour lesquels les phénomènes de non stœchiométrie sont les plus courants (« bronzes » de W oxyde de Nb, oxyde de  $Tr^{4+}$ , etc.). La non stœchiométrie paraît le sort naturel de ces composés, la stœchiométrie parfaite étant alors plutôt un accident, tout au moins un état limite de la composition.

En récapitulant, la composition peut varier : par suite de défauts ponctuels dans les composés tridimensionnels. Par action de plans de cisaillement, suppression d'un plan d'anions, par suite de défauts de Wadsley (insertion d'un bloc de nature différente), variation de dimensions des blocs et leurs proportions relatives on peut obtenir des compositions variant de façon continue. En cas d'organisation périodique de ces défauts on peut même obtenir une surstructure qui donne une sorte de pseudo-composé

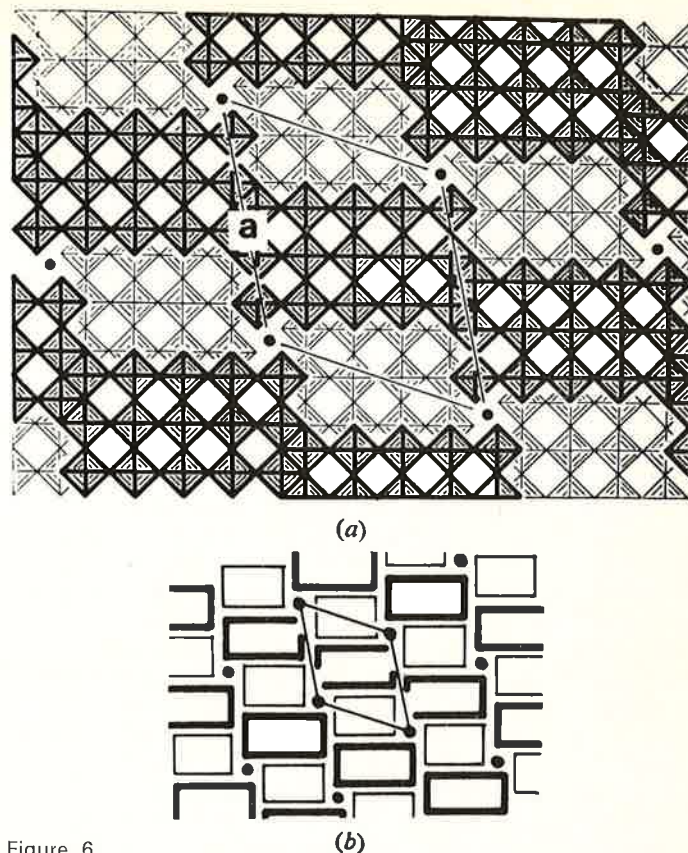


Figure 6.

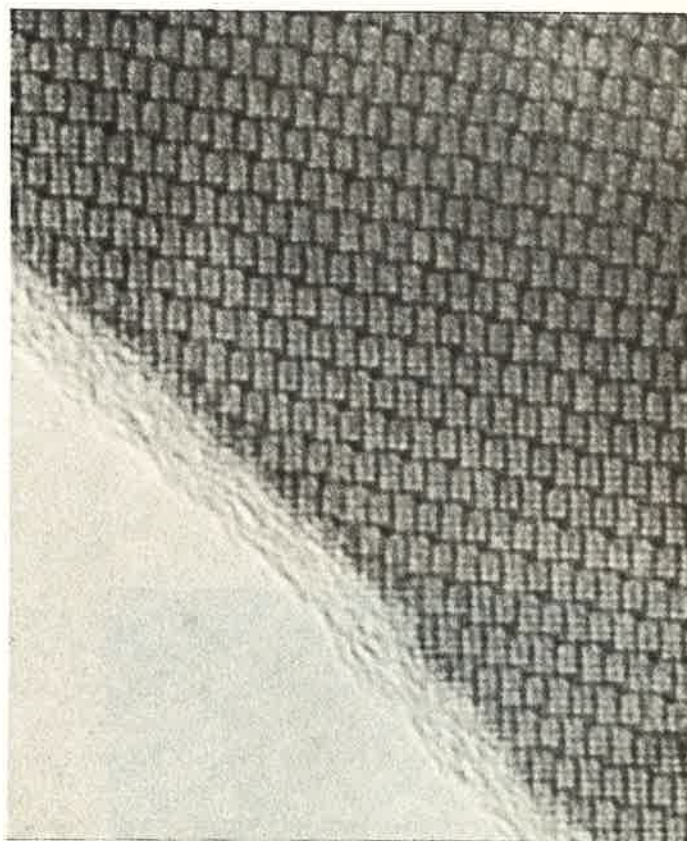


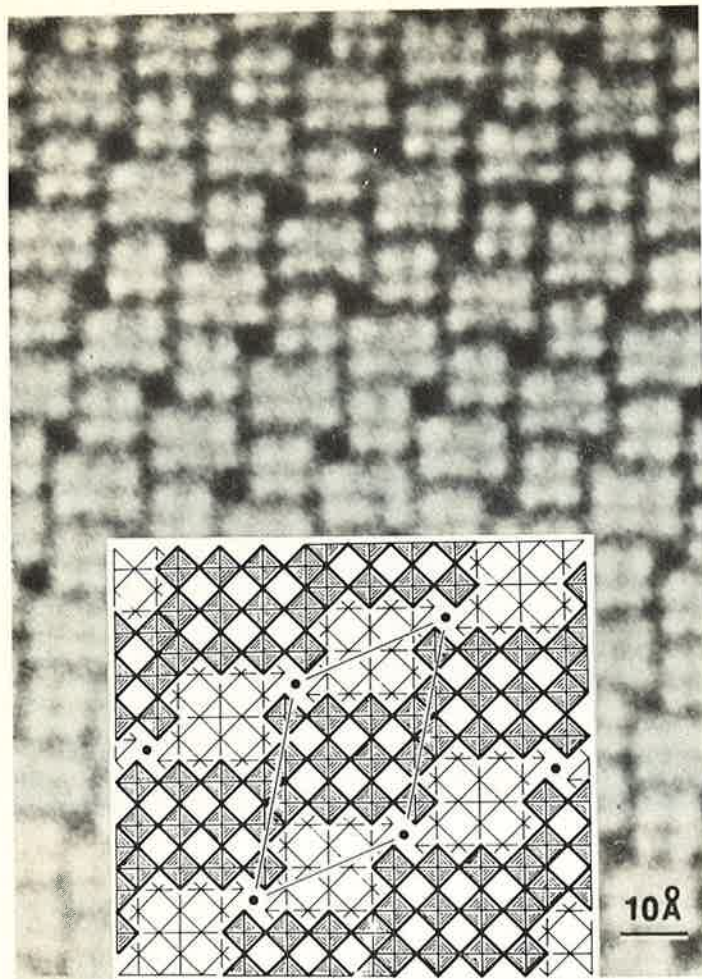
Figure 7.

formé, en réalité, de deux composés en syntaxie (une analogie peut d'ailleurs être remarquée dans ce cas avec les eutectiques de la métallurgie : composition bien définie mais en réalité mélange de deux constituants).

#### Exemples d'application

Le système des oxydes de niobium permet d'illustrer les possibilités de la microscopie électronique. A partir de  $H-Nb_2O_5$ , dont la structure vient d'être montrée





**Nb<sub>22</sub>O<sub>54</sub>**

Figure 8.

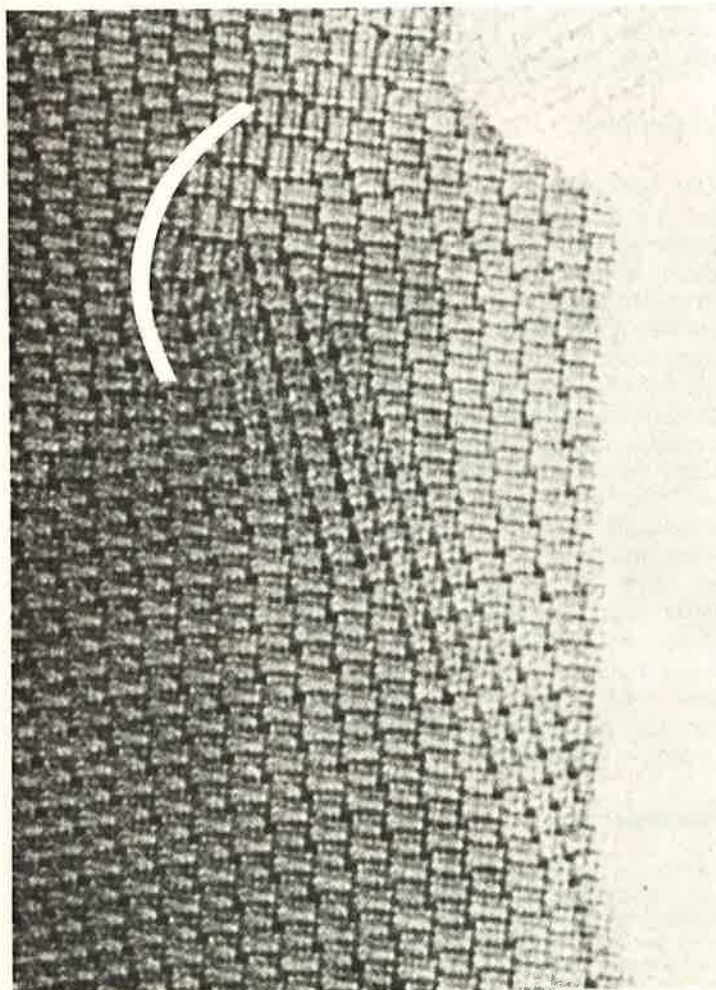
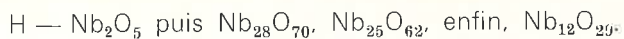


Figure 9.

dans les figures 6 et 7, il est possible d'obtenir une réduction progressive suivant les étapes :

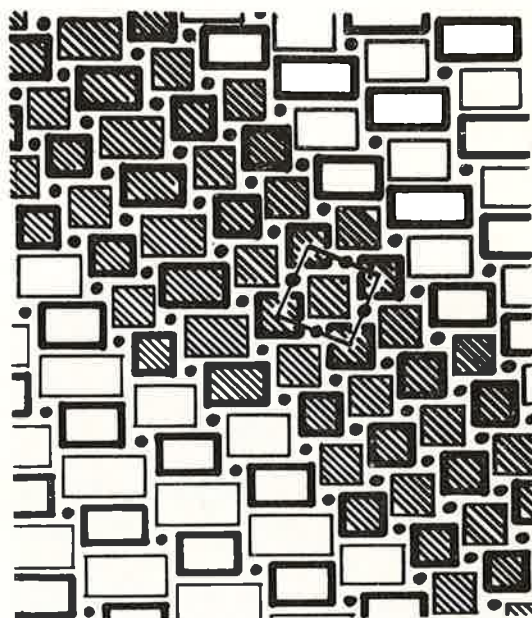


Il est possible d'obtenir des composés intermédiaires suivant les possibilités de non stœchiométrie décrits ci-dessus. La figure 8 montre l'image haute résolution du composé Nb<sub>22</sub>O<sub>54</sub>. Le schéma représente les blocs 4 × 3 liés en chaînes infinies, et en traits fins les blocs 3 × 3 isolés; les points noirs représentent les sites tétraédriques de la structure, visibles sur la photo comme des carrés noirs. La maille élémentaire de ce cristal est représentée par le parallélogramme tracé sur le dessin.

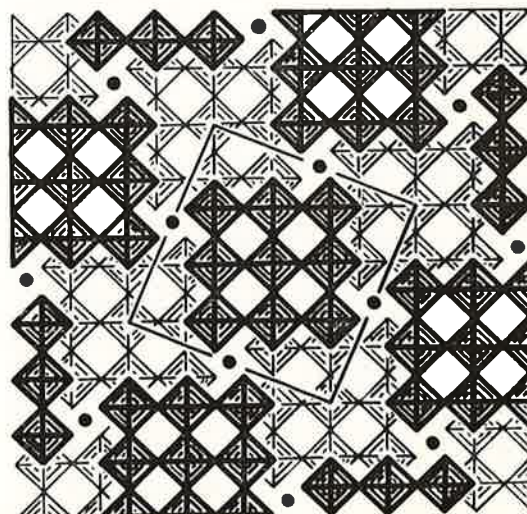
Un grand nombre des composés obtenus par réduction ménagée peut ainsi se décrire par des juxtapositions simples de blocs d'octaèdres de dimensions variées. Nous avons par exemple pour les composés intermédiaires les structures :

- H — Nb<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : blocs 4 × 3 et 5 × 3 ;
- Nb<sub>28</sub>O<sub>70</sub> : blocs 5 × 3 liés en chaînes infinies plus blocs 4 × 3 isolés ;
- Nb<sub>25</sub>O<sub>62</sub> : blocs 4 × 3 liés deux à deux ;
- Nb<sub>12</sub>O<sub>29</sub> : blocs 4 × 3 en chaînes infinies.

Les intercroissances syntaxiques entre ces divers composés peuvent donner pratiquement toutes les compositions intermédiaires. Nb<sub>53</sub>O<sub>132</sub> représente ainsi



(b)



(d)

Figure 10.



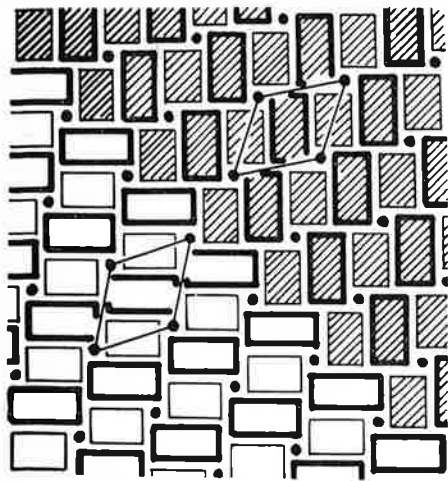


Figure 11.

(b)

l'intercroissance 1 pour 1 de  $Nb_{28}O_{70}$  et de  $Nb_{25}O_{62}$ . La figure 9 image d'un cristal  $Nb_2O_5$  montre bien l'intérêt de la haute résolution. L'arrangement régulier des blocs  $4 \times 3$  et  $5 \times 3$  est bien celui de  $H - Nb_2O_5$ . Au centre de l'image il se trouve plusieurs rangs de blocs  $3 \times 3$  correspondant à la même formule  $Nb_2O_5$ , la microscopie haute résolution met ici en évidence un nouveau polymorphe de  $Nb_2O_5$ . De plus, au centre de ce polymorphe, l'inclusion d'une rangée de blocs  $4 \times 3$  fait varier la composition et est l'exemple d'une variation locale de stœchiométrie qui n'aurait pu être mise en évidence par aucune autre méthode d'observation. La disposition des blocs dans cette inclusion est représentée sur la figure 10. La distorsion apportée par cette inclusion se manifeste par la présence d'une macule dans la zone cerclée de la figure 9. La disposition des blocs est donnée figure 11. Comme autre exemple des possibilités de la haute résolution, la figure 12 est l'image d'un échantillon de  $Nb_2O_5$  trempé brusquement à partir d'un bain liquide.

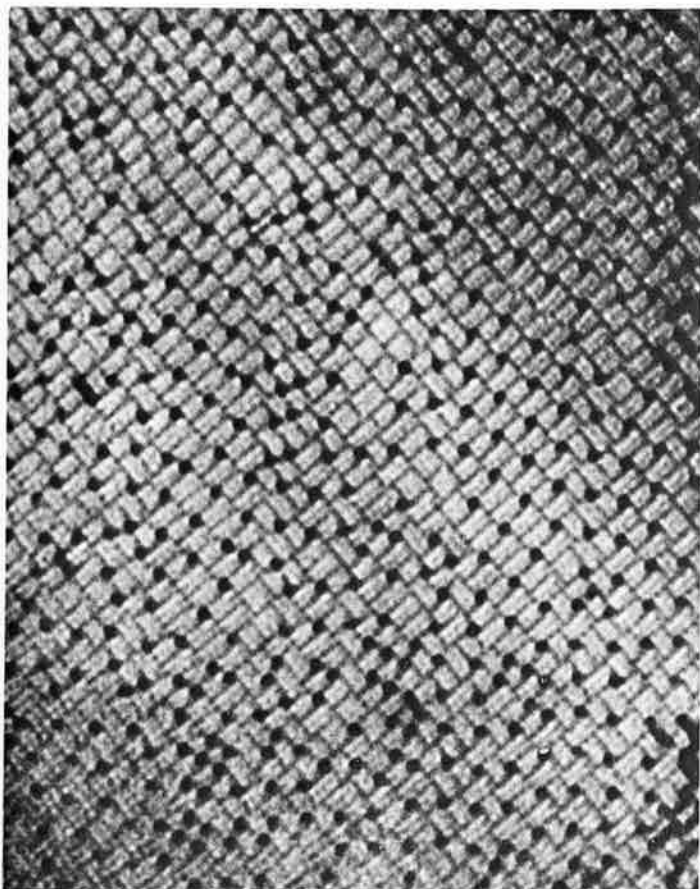


Figure 12.

La structure est très désordonnée. On peut voir des amorfes de cristallisation ordonnée de divers polymorphes, des macles; la composition chimique varie de place en place. La restructuration d'un tel échantillon au cours du recuit peut être suivie et donnera des renseignements directs sur les variations de l'arrangement cristallin.

La structure entière peut en effet être ramenée à une structure bidimensionnelle par projection sur un plan perpendiculaire à ces files d'octaédres.

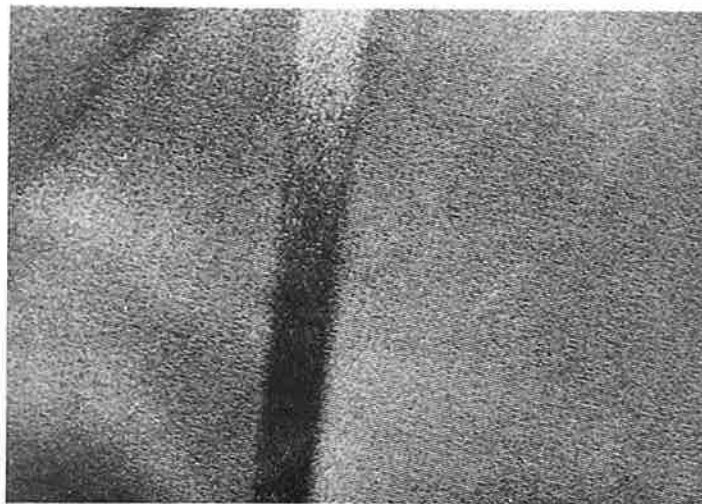


Figure 13.

La figure 13 représente l'image du réseau de l'oxyde de samarium monoclinique. Cette image a été obtenue en faisant interférer le faisceau direct et le faisceau diffracté sur les plans 111 de cet oxyde. L'image a été prise dans une zone maclée : il est possible que la bande d'orientation différente soit justement une macle qui serait ainsi mise en évidence au niveau de l'arrangement des plans atomiques. Les plans ainsi visualisés ont une distance interréticulaire  $d_{hkl} = 3,2 \text{ \AA}$ .

## Conclusion

Les quelques exemples précédents donnent une idée du domaine important ouvert à la recherche par le perfectionnement des microscopes électroniques. Jusqu'à présent, la structure cristalline se déduisait des résultats obtenus par des méthodes indirectes. En outre les résultats obtenus donnaient en quelques sortes une moyenne des structures réelles. Avec la haute résolution, il devient possible d'étudier les fluctuations autour de cette moyenne. Les fluctuations que l'on observe peuvent être ordonnées avec des périodes très longues : plusieurs centaines d'angströms ce qui pose un difficile problème théorique, celui de la transmission de l'information cristalline à longue distance. Une étude importante qu'il devient possible d'envisager est celle des changements de phases et des réactions à l'état solide pratiquement au niveau atomique. Il se vérifie ainsi une nouvelle fois qu'un gain dans la précision des appareils n'a pas pour seul résultat d'obtenir des mesures plus fines, mais permet aussi de découvrir de nouveaux phénomènes, et peut renouveler un domaine d'études.

## Remerciements

Je tiens à remercier très vivement Monsieur Iijima (Department of Physics Arizona State University, Tempe Arizona) qui m'a fort aimablement communiqué les remarquables documents sur la structure des oxydes de niobium (figures 6 à 12). Je remercie aussi très vivement Monsieur Uyeda (Université de Kyoto) pour la photo n° 5 représentant l'image de l'hexadécachlorophtalocyanine de cuivre.

### Introduction de notions élémentaires sur les matériaux au niveau du cours de chimie minérale du premier cycle \*

par Roger Naslain

(Professeur à l'Université de Bordeaux I, Laboratoire  
de chimie du solide du C.N.R.S., 351, Cours de la  
Libération, 33405 Talence)



Au moment où on essaie de faire du Premier Cycle de l'Université, non seulement une préparation aux diverses maîtrises, mais également une fin en soi susceptible de conduire l'étudiant à une activité professionnelle, il a paru intéressant d'étudier dans quelle mesure quelques notions élémentaires sur les matériaux pouvaient être introduites au niveau du cours de chimie minérale. Chacun sait en effet l'importance prise par les matériaux aussi bien dans les industries traditionnelles que dans les secteurs de pointe. Par ailleurs il est reconnu que l'essor que connaît la chimie minérale moderne est étroite-

ment lié au développement d'une branche « Chimie du solide » fortement axée vers la recherche de nouveaux matériaux.

Profitant de ce contexte favorable, le cours de chimie minérale enseigné, au premier cycle, depuis quelques années à l'Université de Bordeaux a reçu une coloration « chimie du solide et matériaux » que nous nous proposons de commenter succinctement aujourd'hui \*\*.

Dans cet exposé nous tenterons de préciser tout d'abord ce qu'on entend par matériaux puis nous étudierons dans quelle mesure il nous semble possible de traiter des matériaux au niveau du cours de chimie minérale et sous quelle forme, en nous efforçant de prendre en considération les idées directrices du D.E.U.G. Nous donnerons enfin, à titre d'illustration, quelques thèmes qui pourraient être abordés dans un cours de chimie minérale de Premier Cycle fortement axé sur les problèmes de matériaux.

#### Qu'entend-on par matériaux ?

Le terme « matériaux » signifie matière ; il désigne plus précisément les matières qui entrent dans la construction d'un objet. Il y a donc dans cette expression une *nuance utilitaire* : parmi toutes les matières, les matériaux sont celles auxquelles on fait appel pour construire un édifice, un véhicule, un appareil, une pièce, un composant, etc... De plus on réserve en général le terme matériaux aux *matières solides* bien que leur mise en œuvre puisse supposer un passage par l'état liquide. C'est ainsi que la fonte, l'acier, les alliages légers ou les matières plastiques sont des matériaux qui interviennent sous forme solide alors que bien souvent leur mise en œuvre se fait par les techniques

\* Cet exposé a été présenté dans le cadre de la XII<sup>e</sup> Rencontre des enseignants de la chimie dans le 1<sup>er</sup> Cycle de l'enseignement supérieur, organisée à Pau les 12-14 avril 1973 sous la responsabilité de Mme le Professeur E. Poquet et le patronage de la Division de l'enseignement de la chimie de la Société Chimique de France.

\*\* Certains des éléments de cet exposé ont été enseignés, ou sont encore actuellement enseignés, par MM. Pouchard, Naslain, Onillon et Étourneau, dans le cadre du cours de chimie minérale du premier cycle (PC 2 - D.E.U.G. A).

du moulage ou de la fonderie. Nous nous limiterons dans ce qui va suivre aux matériaux d'origine minérale, mais il est évident que des matériaux d'origine organique, comme les matières plastiques, devraient être parallèlement étudiés au niveau du cours de chimie organique.

Essayons, pour préciser le contenu de cette notion de matériaux, de classer ces derniers en grandes familles homogènes. Nous pourrions par exemple distinguer :

1. Les matériaux de structure qui comprennent essentiellement les métaux et alliages, les bétons et un grand nombre de matériaux moins nobles que nous passerons sous silence.

2. Les matériaux réfractaires qui sont des matériaux de structure destinés à être utilisés à haute température ; ils constituent les matières de base pour la fabrication des « réacteurs » dans lesquels sont mises en œuvre les réactions chimiques (synthèses, propulsion) ou les changements d'état. On se limitera aux plus importants :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , C et leurs combinaisons.

3. Les verres minéraux qui interviennent aussi bien comme matériaux de structure que sous la forme de pièces d'optique. Les solides vitreux (ou amorphes) sont en général délaissés dans notre enseignement alors que leur importance industrielle est très grande en raison d'un ensemble de propriétés exceptionnelles : transparence, résistance à la corrosion, résistance mécanique (sous forme de fibres), aptitude à la trempe physique ou chimique, facilité de mise en forme.

4. Les liants minéraux

Il s'agit essentiellement de la chaux, des ciments et du plâtre. Ces quatre premières familles de matériaux constituent des matériaux classiques très largement diffusés et utilisés en fort tonnage dans la plupart des industries traditionnelles. Nous pourrions leur adjoindre des matériaux plus modernes et plus sophistiqués, utilisés en petite quantité dans les secteurs de pointe comme :

5. Les matériaux pour l'électronique et le magnétisme

Nous nous limiterons à ne citer que quelques matériaux : les semi-conducteurs, les émetteurs photo et thermo-électroniques, les diélectriques et ferro électriques (condensateurs, mémoires des ordinateurs), les supra-conducteurs (problème du transport de l'énergie électrique, obtention de champs magnétiques intenses), les ferro-magnétiques et les ferri-magnétiques.

6. Les matériaux de haute pureté et sous forme monocristalline qui connaissent actuellement un développement important en électronique pour la fabrication des semi-conducteurs, dans les divers domaines de l'industrie nucléaire, en optique physique (lasers à rubis).

Parallèlement à cette classification, qui ne prétend pas être exhaustive, mais qui fait simplement apparaître quels sont les matériaux types sur lesquels l'attention de l'étudiant doit être attirée, il nous semble indispensable d'aborder l'étude d'un certain nombre de problèmes que posent les matériaux au niveau des connaissances générales :

1. Comment les matériaux sont-ils constitués ?

Dans une optique « matériaux » ainsi d'ailleurs que dans une optique « Chimie de l'état solide », il est indispensable d'aborder l'étude de la structure des solides et de distinguer en particulier les matériaux cristallins des matériaux amorphes.

Il est impératif d'attirer l'attention de l'étudiant sur le fait que les matériaux quotidiennement utilisés par milliers de tonnes dans l'industrie n'ont pas la perfection cristalline que nous décrivons dans nos cours. Le second point à introduire est donc une étude succincte des défauts de réseau puisque la plupart des propriétés des solides (électriques, mécaniques et même chimiques) résultent dans une large mesure des imperfections structurales qu'ils contiennent.

2. Comment les matériaux évoluent-ils en fonction de la température et de la pression ?

Nous posons ici en fait le problème de la stabilité des matériaux sous l'effet des paramètres auxquels ils sont habituellement soumis donc de leurs conditions d'emploi. La réponse à cette question suppose une bonne connaissance des équilibres hétérogènes et des diagrammes d'équilibre. Alors que cet aspect thermodynamique est un point capital dans tout programme d'étude des matériaux, l'expérience nous a montré que l'étudiant assimilait difficilement ces notions. Il importera donc de lui montrer ce que les diagrammes d'équilibre représentent et surtout à quoi ils peuvent servir dans la pratique industrielle. On insistera en outre sur l'importance des états métastables et sur la cinétique des transformations à l'état solide.

3. Comment se comportent les matériaux en fonction de l'environnement ?

Bien qu'il soit difficile d'imaginer *a priori* — et impensable de traiter — toutes les interactions qui peuvent s'établir entre les matériaux et

leur environnement, quelques exemples importants pourront sensibiliser l'étudiant à ce type de problèmes. On se limitera par exemple à l'étude de la déformation sous charge des métaux ou des réfractaires (environnement mécanique) et à la corrosion (environnement électrochimique).

4. Comment les matériaux sont-ils préparés, purifiés, mis en forme, usinés ?

Là encore, quelques exemples particulièrement importants seront présentés. Au niveau des méthodes de préparation, on étudiera la préparation de l'alumine et de l'aluminium ainsi que la réduction des oxydes de fer. On donnera un exemple de purification physique (fusion de zone liée à l'équilibre hétérogène solide  $\rightleftharpoons$  liquide) et un exemple de purification chimique (cycle : corps simple, halogénure volatil, réduction, corps simple purifié ; cas du bore, du silicium, du titane ou du zirconium). Enfin les principes des grandes méthodes de cristalllogénèse seront présentés sur des exemples (au niveau des études monographiques par exemple).

Un cours sur les matériaux ne se conçoit pas sans quelques mots sur les méthodes de mise en forme des matériaux (moulage, déformation plastique, frittage) et d'usinage (abrasifs, outils de coupe).

5. Peut-on prévoir ou justifier les propriétés des matériaux ?

Il est important de faire sentir à l'étudiant que la science des matériaux, en dépit de son aspect utilitaire, est très largement sortie de l'empirisme et qu'il est possible par exemple :

a) de justifier les propriétés réfractaires d'un grand nombre d'oxydes ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) à l'aide des calculs d'énergie réticulaire (calculs qui ne supposent que des connaissances élémentaires d'électrostatique) ;

b) de justifier la déformation plastique des solides à l'aide des propriétés des dislocations (voir le cas simple des métaux) ;

c) de justifier les propriétés des nitrures et des carbures des éléments de transition par des considérations structurales ;

d) d'atteindre des propriétés mécaniques exceptionnelles en s'adressant à quelques formes particulières des solides (whiskers, fibres, verres) ;

e) et même d'ajuster un matériau à l'application envisagée en faisant appel aux solutions solides ou aux matériaux composites.

Cet ensemble de thèmes se situant soit au niveau de monographies soit à celui de connaissances générales peut, nous semble-t-il, servir d'ossature à un cours de matériaux.

Peut-on introduire une étude des matériaux au premier cycle ?

La réponse à cette question n'est pas simple dans la mesure où doivent être pris en considération des aspects négatifs et positifs.

1. Aspects négatifs

Certains matériaux qui ont été évoqués ou certains aspects de la science des matériaux supposent la connaissance préalable de notions difficiles, peu ou pas enseignées dans les disciplines connexes du premier cycle. Leur étude supposerait donc une très bonne entente entre physiciens, physico-chimistes et minéralistes dans l'optique d'un cours « matériaux » (qui pourrait se situer par exemple dans le cadre des filières A du D.E.U.G.). Quelques exemples feront mieux sentir les difficultés que soulève un cours complet sur les matériaux au niveau du premier cycle.

*Exemple I :* Il semble difficile de parler des matériaux destinés à l'électronique et au magnétisme si l'étudiant n'a pas quelques connaissances de base de physique des solides (semi-conducteurs et structure de bandes). Ces notions fondamentales sont malheureusement peu ou pas abordées en physique à ce niveau. Sauf dans l'hypothèse d'une entente entre physiciens et minéralistes il nous semble souhaitable de ne pas aborder l'étude de ces matériaux dans le cours de chimie minérale malgré l'intérêt évident du sujet.

*Exemple II :* La mise en forme des matériaux par frittage, à l'aide des techniques de la métallurgie des poudres suppose un minimum de connaissances de la thermodynamique des interfaces et des surfaces (mouillage, tension superficielle, énergie de surface), sujet qui n'est le plus souvent pas abordé au cours d'études universitaires classiques en dépit, là encore, de l'intérêt du sujet (la métallurgie des poudres est une méthode générale de mise en forme des matériaux solides).

Enfin, on ne peut transformer intégralement le cours de chimie minérale en un cours de matériaux, puisqu'il y a d'autres notions à enseigner à des étudiants du 1<sup>er</sup> cycle qui se destinent essentiellement à la préparation des diverses maîtrises, et que de plus le nombre d'heures dont nous disposons est très limité...

2. Aspects positifs

Par contre certaines études monographiques (réfractaires oxygénés par exemple) que nous avons signalées, certains thèmes généraux (structure des solides, équilibres hétérogènes, corrosion) peuvent très facilement être développés dans le cadre d'un cours de chimie minérale moderne (de même que d'autres pourraient l'être parallèle-



ment en chimie organique) car ils ne supposent pas de connaissances préalables difficiles à acquérir.

## Sous quelle forme introduire une étude des matériaux au premier cycle ?

Pour répondre à cette question nous partirons des idées simples suivantes :

Il n'est pas question tout d'abord de transformer le cours de chimie minérale en un cours de technologie des matériaux. Une telle optique serait éventuellement concevable si nous n'avions qu'un souci de formation professionnelle or il ne faut pas oublier que les I.U.T. ont été créés pour répondre à cet objectif et que de plus un grand nombre d'étudiants du 1<sup>er</sup> cycle préparera ensuite une maîtrise ce qui suppose l'acquisition d'un certain volume de connaissances générales.

Par contre il est tout à fait possible d'orienter le cours de chimie minérale vers une certaine connaissance des matériaux en mettant à profit la tendance « chimie du solide » qui est celle de la chimie minérale moderne. Cette orientation du cours pourra se faire :

- par l'introduction de thèmes typiquement « matériaux » (étude de la structure des solides, équilibres hétérogènes et diagrammes d'équilibre);
- en choisissant les exemples du cours plus particulièrement dans le domaine des matériaux;
- par le choix d'études monographiques (« les grandes familles ») du programme de PC 2) permettant de développer l'étude de certains matériaux. On traitera ainsi plutôt les oxydes que les halogénures (ou les combinaisons binaires de l'hydrogène).

## Un exemple de cours de chimie minérale à coloration « matériaux »

Pour illustrer les considérations générales précédentes nous souhaiterions présenter maintenant un projet de cours de chimie minérale (niveau premier cycle) orienté vers les matériaux. Ce projet correspond, dans ses grandes lignes, au cours enseigné depuis quelques années à l'Université de Bordeaux. Les modifications — ou plutôt les additions — que nous souhaiterions apporter à notre enseignement, après discussion, vont nous sembler-t-il dans le sens d'un enseignement plus motivé donc plus orienté vers les domaines utilitaires tout en restant au niveau des connaissances fondamentales.

### A. Premier thème : introduction à l'étude de l'état solide

Sans entrer dans le détail de notre enseignement nous tenterons de dégager ses lignes directrices en présentant à titre d'illustration quelques exemples significatifs.

#### A.1. La notion de périodicité et d'ordre à longue distance

L'étudiant doit d'abord se familiariser avec le fait que la plupart des matériaux sont des solides organisés dans lesquels un motif atomique ou moléculaire se répète dans les 3 directions de l'espace aux nœuds d'un réseau géométrique. Pour mieux faire sentir cette notion fondamentale d'ordre à grande distance dans les solides cristallins on pourra partir de l'analogie à deux dimensions que constitue par exemple une tapisserie murale puis généraliser aisément au cas de l'espace.

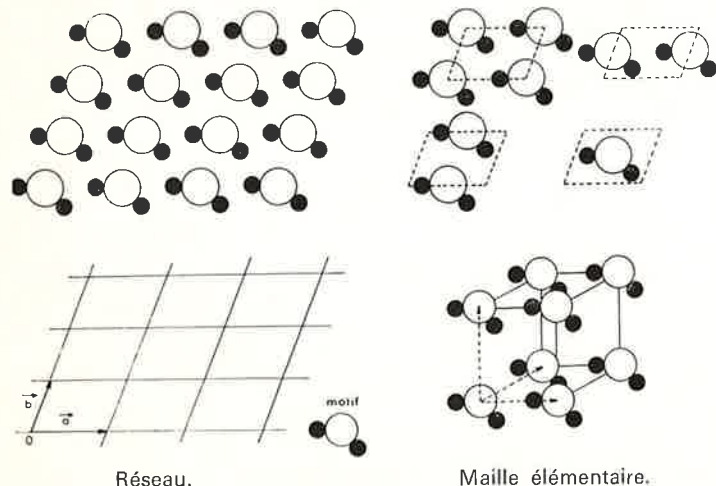


Figure 1. Périodicité dans les solides cristallins.

On introduira ainsi les notions de motif, de réseau spatial et de maille élémentaire (fig. 1).

A ce stade on pourra présenter une classification des solides cristallins soit à partir des éléments de symétrie des réseaux spatiaux soit à partir de la nature de la liaison chimique entre atomes.

L'introduction des solides amorphes ou vitreux se fera tout naturellement à ce niveau puisque ce sont des solides dans lesquels cette

notion d'ordre à longue distance disparaît. On reviendra sur ce point à l'occasion de l'étude de la silice et des verres (monographie sur les oxydes).

Comme application nous traitons l'interaction des rayons X avec les solides cristallins (spectrométrie X et surtout analyse radiocristallographique).

#### A.2. La notion de compacité

Les atomes pourraient *a priori* se disposer d'une infinité de manières au sein des divers types de maille élémentaire. L'expérience montre toutefois que dans un grand nombre de cas (métaux, solides ioniques ou moléculaires) les atomes ou les ions forment de préférence des empilements à compacité élevée et que beaucoup de structures cristallines peuvent être décrites à partir d'un empilement compact de sphères d'égal diamètre.

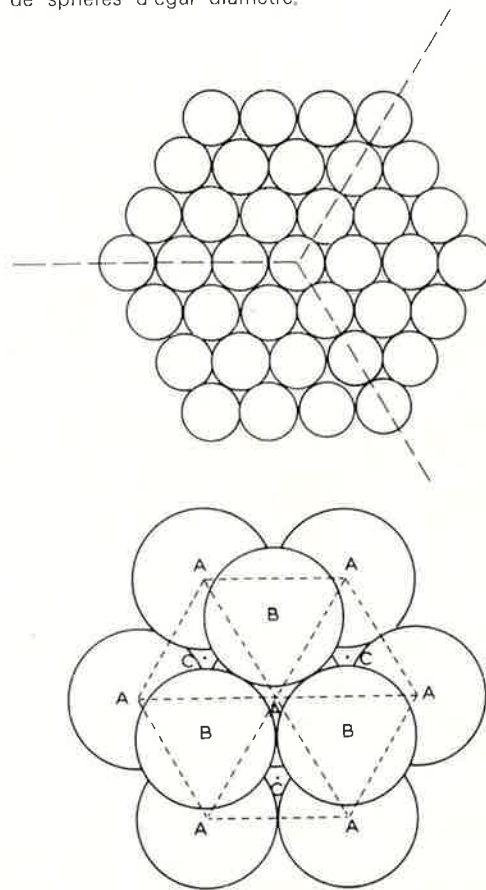


Figure 2. Empilement compact dans un plan.

Pour introduire cette deuxième notion fondamentale sur l'association des atomes (des molécules ou des ions) suivant des empilements compacts on partira à nouveau de l'analogie à 2 dimensions que constitue l'empilement dans un plan de sphères d'égal diamètre (fig. 2). En empilant ces plans les uns sur les autres on aboutira aisément aux 2 modes principaux d'empilement compact dans l'espace (c.f.c. et h.c.). On insistera sur le fait que dans ces 2 modes la compacité est la même (fig. 3).

On illustrera l'importance de cette notion d'empilement compact en donnant par exemple la classification structurale des métaux qui fait apparaître qu'à la température ambiante la plupart des métaux cristallisent dans les systèmes c.f.c. ou h.c. (fig. 4).

On insistera sur la présence dans ces réseaux de plans à grande densité réticulaire dans lesquels la cohésion du solide est maximale et qui auront un rôle clé dans l'interprétation de la déformation plastique. Les empilements correspondant aux réseaux c.c. et c.s. seront présentés comme d'autres manières d'empiler des sphères de même diamètre dans l'espace avec toutefois un taux d'occupation de l'espace, moindre.

#### A.3. La notion de sites interstitiels

L'étude des modes d'empilement de particules sphériques (ions, atomes, molécules) a fait apparaître que même dans le cas des empilements compacts, il existe dans les structures cristallines des matériaux beaucoup de vide. Une simple étude géométrique permet de montrer que l'espace non occupé par les particules correspond à des petites cavités encore appelées sites interstitiels.

L'étudiant doit bien comprendre l'importance de ces sites puisque la plupart des structures cristallines minérales types peuvent se décrire très simplement à partir d'empilements de particules de gros diamètres (en général des anions) dans les interstices desquels se logent des particules plus petites (en général des cations).

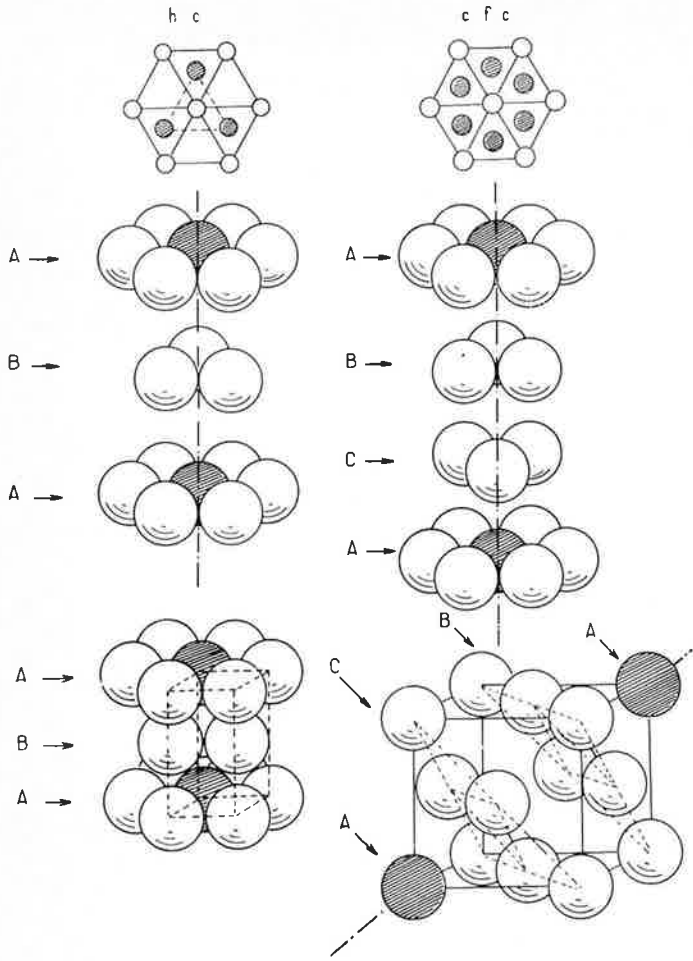


Figure 3.  
Empilements compacts dans l'espace.

IA	IIA	IIIA	IVA	VVA	VIA	VIIA	VIII	IB	IIB	IIIB	IVB	VB
----	-----	------	-----	-----	-----	------	------	----	-----	------	-----	----

Li	Be											B	C	
Na	Mg											Al	Si	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
		Th												

▨ A<sub>1</sub> C.F.C.  
 ▩ A<sub>2</sub> H.C.  
 ▧ A<sub>3</sub> C.C.  
 □ autres structures

Figure 4.

On insistera donc sur l'étude des sites [4], [6] et [8]. L'étudiant devra apprendre à les localiser dans les réseaux les plus importants (fig. 5, 6, 7). A ce niveau l'utilisation de diapositives et de modèles ainsi que le recours aux travaux dirigés sont indispensables. Pour ce type d'étude les connaissances de base que doit avoir l'étudiant se limitent à des notions élémentaires de géométrie dans l'espace. On aboutira tout naturellement à rapporter, dans un empilement donné, le nombre de sites à celui des particules sphériques du réseau de base. Ces calculs élémentaires vont permettre de prédire, ou mieux de faire découvrir à l'étudiant les principales structures cristallines qu'il rencontrera dans ses études de chimie minérale et qui ont un rôle clé pour une bonne connaissance des matériaux. On pourra par exemple traiter les plus simples en cours et faire établir celles qui sont un peu plus complexes en T.D. sous la forme d'exercices d'application. Ces exercices d'application pourront donner à l'enseignant l'occasion de souligner l'intérêt pratique que présente tel ou tel matériau dont on vient d'établir a priori la structure cristalline.

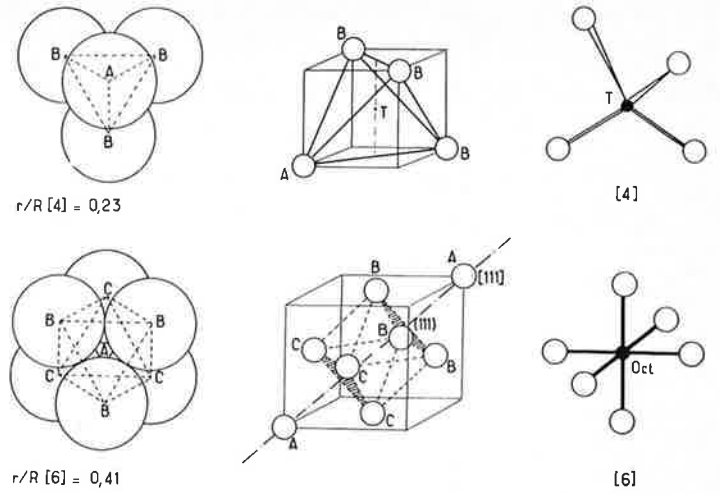


Figure 5.

Sites interstitiels dans les empilements compacts.

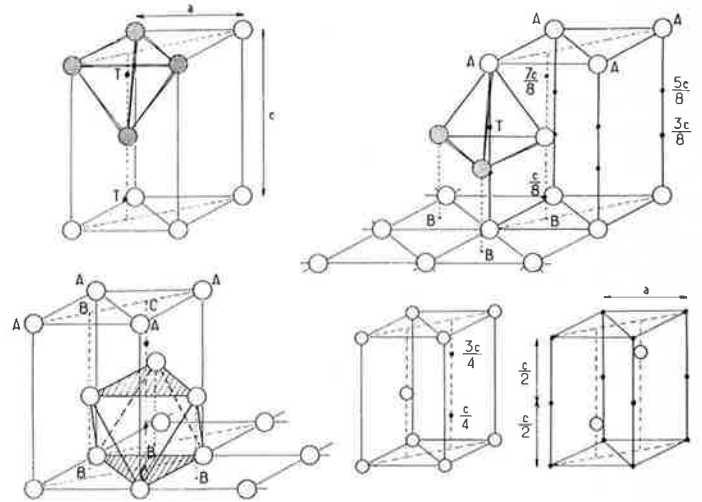


Figure 6.

Localisation des sites [4] et [6] en h.c.

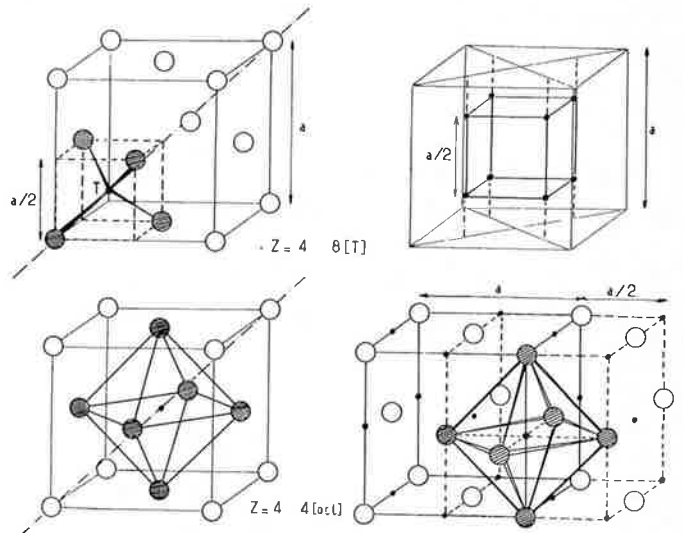


Figure 7.

Localisation des sites [4] et [6] en c.f.c.

Exemples : On profitera d'un exercice sur la structure spinelle pour dire un mot des ferrites (matériaux qui ne pourront pas être inclus dans les études monographiques) ou de l'étude de la structure fluorine pour parler des céramiques à base de titanate de baryum. Pour cette étude structurale, il nous semble indiqué de fournir à l'étudiant une abondante documentation, d'utiliser largement les diapositives et d'illustrer le cours par de nombreux exercices d'application. Les figures 8 à 16 représentent à titre d'illustration les structures cristallines types qui dérivent des empilements c.f.c., h.c. et c.s.

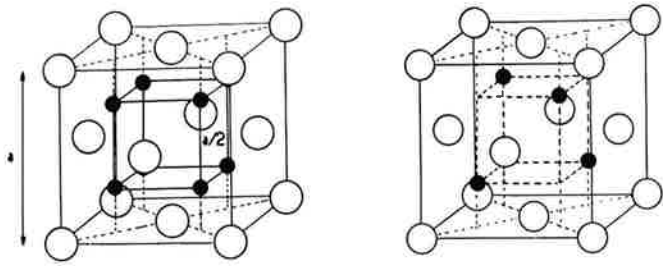


Figure 8.

$A_2X$   $Z = 4$   $\bigcirc X$   
 $\bullet A$   
 $X = O^{2-}, S^{2-}$   $A = Li^+, Na^+, K^+$   
 Structure type  $Na_2O$ .

$AX$   $Z = 4$ .  
 $BeO, BeS, CdS$ .  
 $X = P, As, Sb, A = Al, Ga, In$ .  
 Structure type Blende  $ZnS$ .

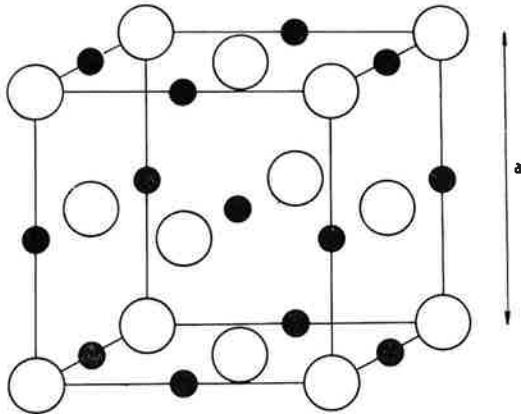
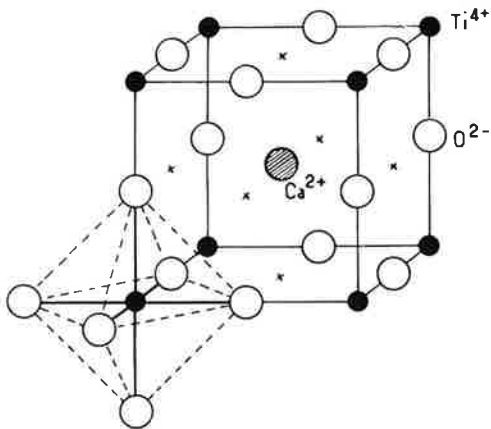


Figure 9.

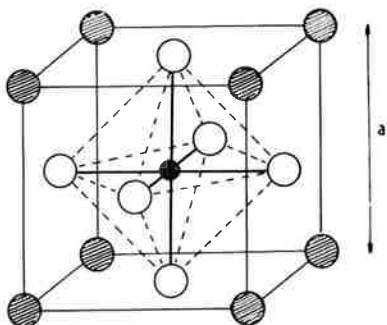
$A = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$   
 $A = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$   
 $A = Ag^+$   
 $A = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$   
 $A = Ti^{2+}, V^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$   
 $A = C, N$   
 Structure type  $NaCl$ .

$X = H^-, F^-$   
 $X = Cl^-, Br^-, I^-$   
 $X = F^-, Cl^-, Br^-$   
 $X = O^{2-}, S^{2-}$   
 $X = O^{2-}$   
 $X = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta$

$\bigcirc X^- (Cl^-)$   
 $\bullet A (Na^+)$   
 $AX$   $Z = 4$



Empilement c.f.c. ( $O^{2-}, Ca^{2+}$ ) cations  $Ti^{4+}$  1/4 sites [6].



Exemple : céramiques ferroélectriques  $BaTiO_3$  et dérivés.

Figure 10.

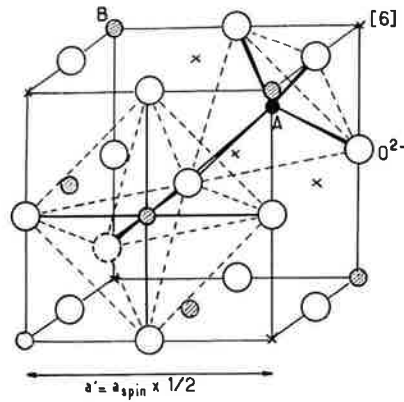


Figure 11.

Bloc spinelle empilement c.f.c.  $O^{2-}$   
 lacunes [4] occupées au 1/8 par A,  
 lacunes [6] occupées au 1/2 par B,  
 formule  $AB_2O_4$ .

Structure type spinelle  $AB_2X_4$ .

Spinelle normale :  $AB_2X_4$   
 $A^{2+}$  sites [4]  
 $B^{3+}$  sites [6].

Exemples :  $Zn^{2+}Fe_3^{2+}O_4^{2-}$ ,  $Mg^{2+}Al_2^{3+}O_4^{2-}$ .

Spinelle inverse :  $B(AB)X_4$

$$\left( A^{2+} + \frac{1}{2} B^{3+} \right) \text{ sites [6]}$$

$$\frac{1}{2} B^{3+} \text{ sites [4].}$$

Exemples : ferrites

$Fe^{3+}(Mg^{2+}Fe^{3+})O_4^{2-}$ ,  $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4^{2-}$   
 $Fe^{3+}(Mn^{2+}Fe^{3+})O_4^{2-}$ .

Maille spinelle  $a$  spin =  $2a'$ .

8 motifs  $AB_2O_4$ .

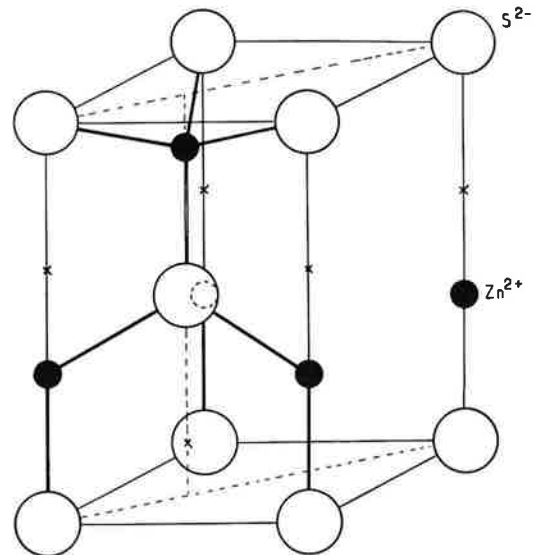


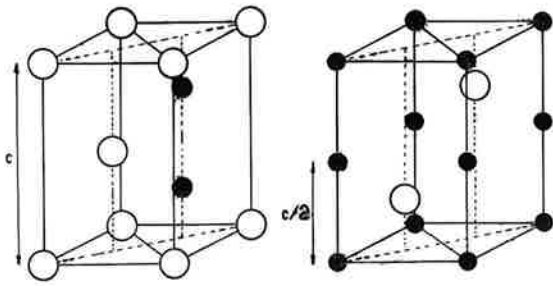
Figure 12.

$ZnO, ZnS, CdS, MnS, AlN, CrH$ .  
 Structure type wurtzite ( $ZnS$ ).

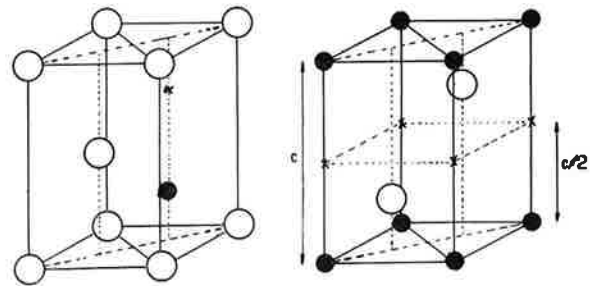
A ce stade du cours l'étudiant a pris connaissance de quelques-uns des solides types les plus importants dans le domaine des matériaux ; il en connaît la nature, a été sensibilisé aux notions d'ordre à grande distance et de périodicité, de compacité et de sites interstitiels. On a toutefois supposé implicitement que les solides cristallins étaient parfaits c'est-à-dire qu'en chaque point du matériau ils répondaient exactement aux modèles présentés.

#### A.4. Les solides cristallins réels : défauts de réseau et propriétés qui en dépendent

Plutôt que de présenter « in abstracto » les défauts de réseau, on sensibilisera l'étudiant à l'importance des imperfections cristallines en étudiant une propriété du solide qui en dépend fortement et qui par ailleurs joue un rôle important dans le domaine des matériaux : les modes de déformation du solide sous l'effet d'efforts mécaniques par exemple.



○ X ● A  
 AX Z = 2.  
 Ex : X = S<sup>2-</sup>, A = V, Fe, Co, Ni.  
 Structure type NiAs.  
 Figure 13.



AX<sub>2</sub>, Z = 1.  
 Ex : X = OH<sup>-</sup>, A = Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>.  
 Structure type CdI<sub>2</sub>.

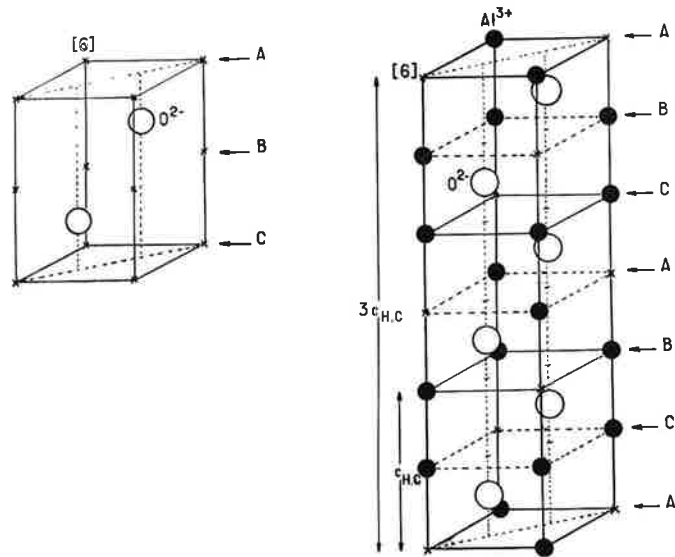


Figure 14.  
 Réseau c.f.c d'anions O<sup>2-</sup>.  
 Cations Al<sup>3+</sup> en sites octaédriques.  
 Neutralité électrique impose Al<sup>3+</sup> 2/3 [6].  
 Ordre occupation [6] ABC.  
 Triplement maille H.C. suivant c Z = 2.  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeTiO<sub>3</sub>,  
 Structure type corindon Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>α.

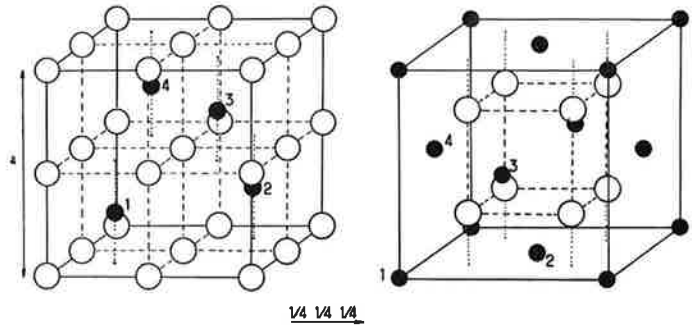


Figure 16.  
 ○ X ● A  
 Ex.: SrF<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>  
 A = Ce<sup>4+</sup>, Th<sup>4+</sup>, X = O<sup>2-</sup> (ZrO<sub>2</sub>, CaO)  
 Structure fluorine CaF<sub>2</sub>

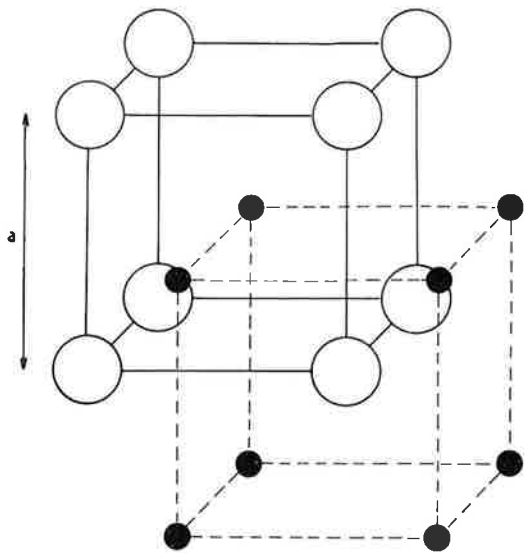
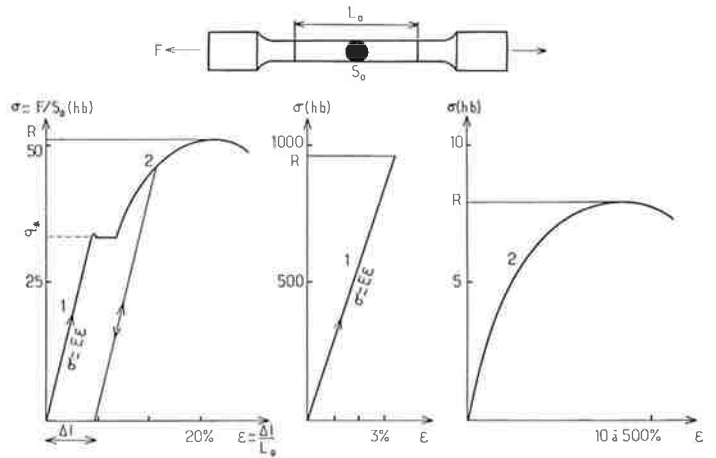
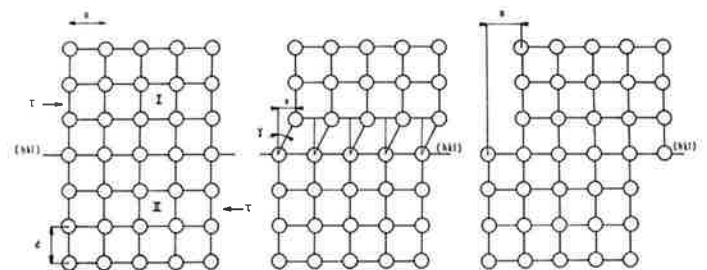


Figure 15.  
 ○ X ● A  
 A = Cs<sup>+</sup> X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>  
 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>  
 A = K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Eu<sup>2+</sup>, Yb<sup>2+</sup>, Ln<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup>  
 X = [B<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>  
 Structure type CsCl.



Acier polycristallin. Whisker de fer. Matière plastique.  
 Figure 17.



$\tau_{\text{faible}} \tau = G \cdot \gamma$      $\tau = \frac{Ga}{2\pi d} \sin 2\pi \frac{x}{a}$      $\tau_{\text{maxi}} \tau_M = \frac{G}{2\pi} \neq \frac{G}{10}$   
 Calcul de la limite élastique théorique.  
 Figure 18.



On introduira d'abord la notion de *déformation élastique* et de *déformation plastique* en donnant quelques indications sur les essais mécaniques les plus simples (fig. 17) \*.

On montrera ensuite comment se traduisent ces deux modes de déformation au niveau des réseaux cristallins ce qui permettra de calculer (dans le cas d'un réseau cubique simple d'atomes identiques) *la limite d'élasticité du solide* (fig. 18) et ultérieurement de la confronter aux valeurs expérimentales. On insistera sur la signification physique des modules d'élasticité (E, G), de la limite d'élasticité  $\sigma^*$  et de la résistance à la rupture, notions importantes (et utiles pour les matériaux) dont on parle peu à l'Université dans ce type d'enseignement. (Voir fig. 19 par exemple qui relie E à Tf).

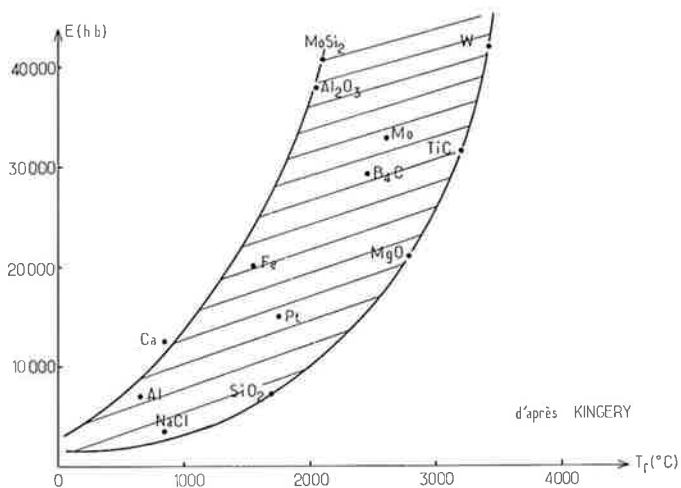


Figure 19.

A partir du désaccord (fig. 20) entre la limite d'élasticité théorique (calculée dans le modèle simple précédent) et les valeurs mesurées

METAUX	G (bars)	$\sigma^*$ (bars)	$\sigma^*/G$
Sn (001)	$1,9 \cdot 10^5$	13	$0,68 \cdot 10^{-4}$
Ag ( $10\bar{1}$ )	$2,8 \cdot 10^5$	6	$0,21 \cdot 10^{-4}$
Al	$2,5 \cdot 10^5$	4	$0,16 \cdot 10^{-4}$
Fe	$7,7 \cdot 10^5$	5	$0,65 \cdot 10^{-5}$
Fe "whiskers"	$7,7 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	0,26

Figure 20.

Vérification de la relation  $\sigma^* = \frac{G}{10}$

sur monocristaux, on introduira naturellement la notion de *crystal parfait* (whiskers) et de *crystal réel* (c'est-à-dire de solides contenant des défauts de réseau). Il est capital à ce niveau de détruire le mythe implicitement accepté par bon nombre de collègues universitaires du cristal idéal pour substituer dans l'esprit de l'étudiant, dès le premier cycle, la notion du cristal réel c'est-à-dire très imparfait.

En présentant d'abord (fig. 21) les divers types de *défauts ponctuels*, on indiquera que ce type d'imperfection a une incidence directe sur les propriétés électriques des matériaux (on donnera quelques exemples).

La notion de *dislocation* — ou imperfection linéaire — plus délicate à assimiler, ne sera pas étudiée en détail à ce niveau. On pourra par exemple se limiter à dire qu'une dislocation « coin » est une perturbation causée par l'existence d'un plan cristallographique incomplet dans un réseau cristallin et surtout que ce type de perturbation est susceptible de se mouvoir facilement par glissement dans des plans compacts sous l'effet de faibles contraintes mécaniques (fig. 22). On montrera à titre d'application que le glissement d'une dislocation « coin » a pour résultat une déformation plastique ce qui explique parfaitement le cas de la déformation des métaux (fig. 23). Les dislocations peuvent être mises en évidence expérimentalement à l'aide

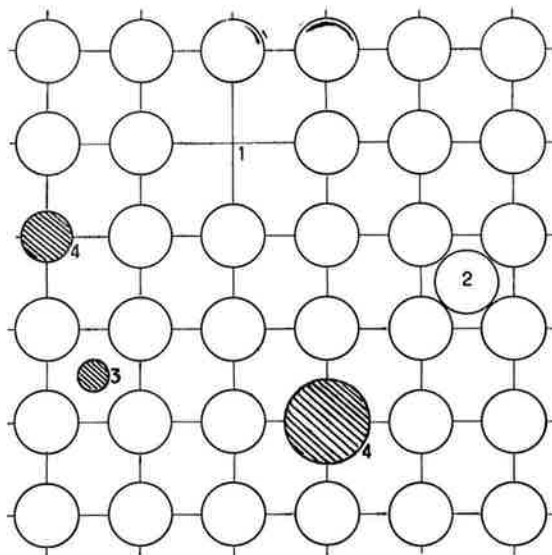


Figure 21.

(1) Lacune, (2) Autointerstitiel, (3) Interstitiel étranger, (4) Etranger en substitution.  
Défauts de réseau ponctuels.

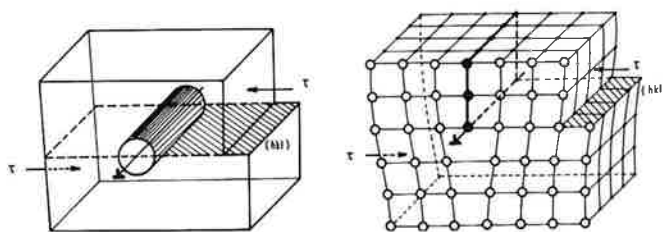


Figure 22.

Dislocation coin ou de Taylor.

des moyens modernes d'investigation des solides (microscopie électronique, rayons X) \*.

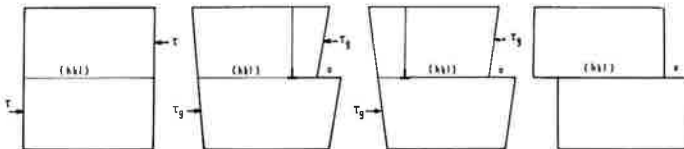


Figure 23.

Déformation plastique résultant du glissement d'une dislocation.  
 $\tau_g = \sigma^* \ll \tau_M$

Cette étude succincte des défauts de réseau s'achèvera sur les imperfections à 2 dimensions et plus particulièrement sur les *jointes de grains* qui pourront être schématiquement représentés comme un empilement de dislocations coins (fig. 24).

On devra s'efforcer au cours de cette étude de faire sentir à l'étudiant que l'introduction de défauts de réseau dans un cristal a pour effet de le rendre en général moins stable thermodynamiquement et que par conséquent l'existence reconnue de ces défauts conditionne dans une large mesure les propriétés des matériaux :

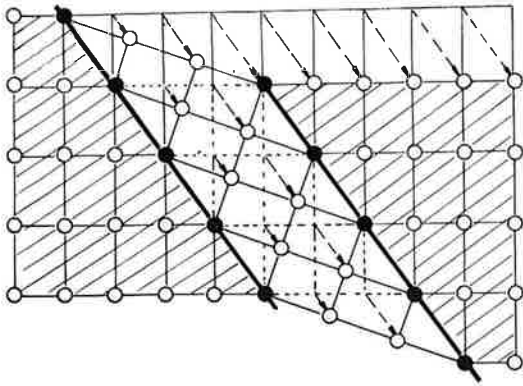
défauts ponctuels : propriétés électriques et possibilités de diffusion à l'état solide ;  
défauts linéaires : modes de déformation et mécanismes de croissance ;  
défauts de surface : modes de déformation et lieux privilégiés des réactions chimiques (corrosion, précipitation, catalyse).

#### A.5. Conclusions sur l'étude du premier thème

A l'aide de ce programme l'étudiant aura acquis les connaissances de base de l'état solide nécessaires pour entreprendre les études de chimie minérale moderne de la Maîtrise, tout en ayant été sensibilisé à certaines notions importantes dans le domaine des matériaux (aspects structuraux, relations propriétés-structures).

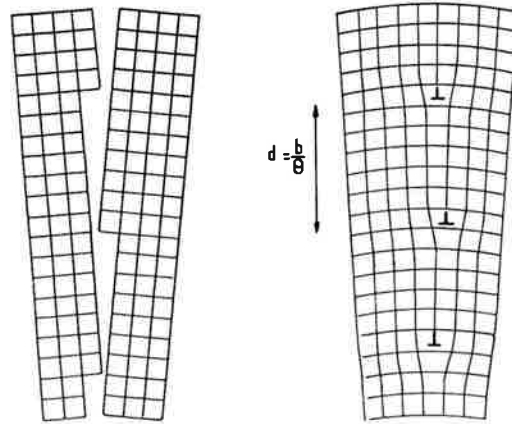
\* On pourra si on ne dispose pas d'un Laboratoire d'essais, présenter le Film « Essais mécaniques fondamentaux des métaux » par H. Nozet, Service du Film de Recherche Scientifique, 96, boulevard Raspail, Paris (6<sup>e</sup>).

\* Le recours aux films est indispensable dans le cadre d'un exposé succinct sur les dislocations. On retiendra par exemple : « Bubble model for metals » par Bragg et « Dislocations » du Service du Film de Recherche Scientifique.



Joints de mâcles.

Figure 24.



Sous-joint à faible désorientation.

### B. Deuxième thème : les équilibres hétérogènes

En raison de l'importance du sujet — dans l'optique d'une option matériaux en particulier — et de la difficulté qu'éprouvent les étudiants à bien assimiler les notions relatives aux équilibres hétérogènes

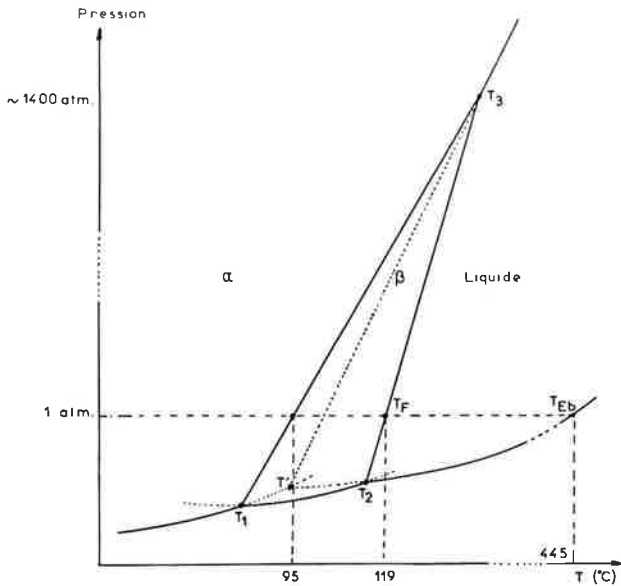


Figure 25.

Type : soufre.  
Exemples : silice, eau, carbone.  
Diagrammes d'état.

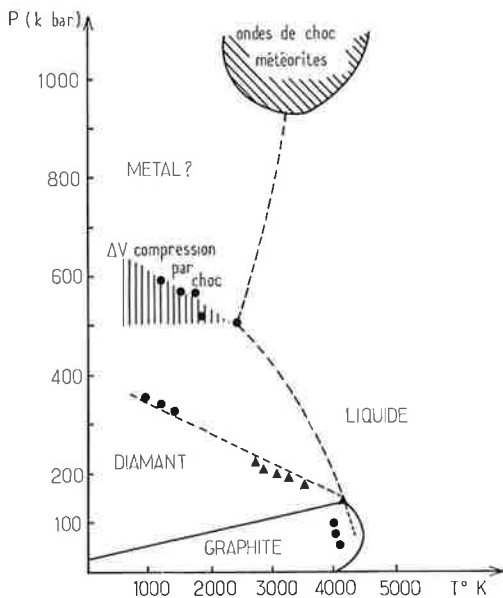


Figure 26.

Diagramme (P, T) du carbone.  
(General Electric C°).

qui mettent en jeu des phases solides, il nous a semblé indispensable de consacrer quelques heures de notre cours aux diagrammes d'équilibre. Notre choix s'est volontairement porté sur quelques exemples significatifs ou spectaculaires dans le but de justifier l'intérêt que présentent les diagrammes de phases et surtout d'apprendre à l'étu-

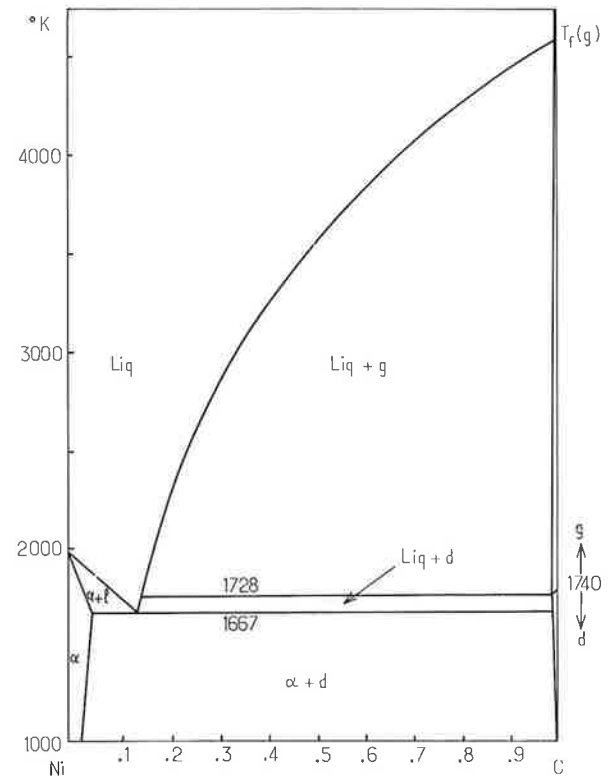


Figure 27.

Diagramme Ni — C à 54 kbar.  
(General Electric C°).

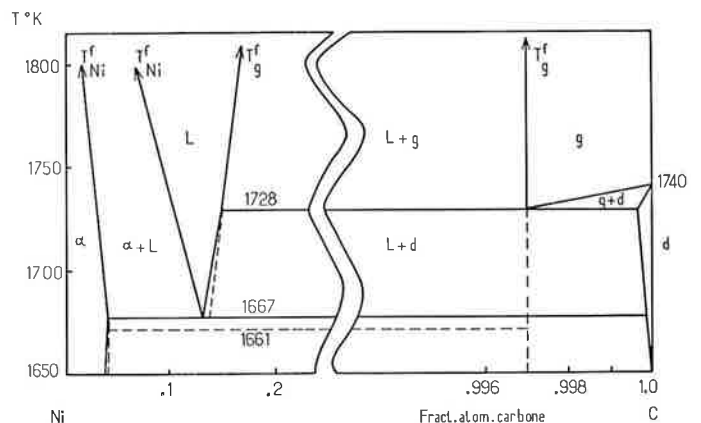


Figure 28.

Diagramme Ni — C à 54 kbar.  
(General Electric C°).

diant à s'en servir pour résoudre des problèmes concrets de matériaux :

*Exemple I :* On a trop tendance à choisir le diagramme d'état du soufre comme illustration d'un cours sur les systèmes unaires. Ce diagramme est certes très intéressant d'un point de vue pédagogique (existence d'une transformation allotropique  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ , d'états métastables), mais il faut bien reconnaître qu'il n'a pas un très grand intérêt pratique (fig. 25). En faisant appel au diagramme d'état du carbone par exemple fig. 26, on se donne la possibilité de parler de la synthèse industrielle du diamant et de faire un bref rappel historique sur l'aventure passionnante que constitue la mise au point du procédé : génération simultanée des hautes pressions et des hautes températures, abaissement de la température de préparation en faisant appel à un catalyseur (en général fer ou nickel liquide), utilisation du diagramme binaire Ni—C pour expliquer la formation sous pression et sous forme stable de la variété diamant (fig. 27 et 28).

Enfin, pour montrer que les Français ont fait souvent œuvre de pionniers en Chimie Minérale on renverra l'étudiant à la lecture des publications de Moissan datant de la fin du siècle dernier, dans lesquelles le principe de la préparation du diamant était déjà clairement exposé \* (fig. 29).

H. MOISSAN

ANN CHIM. PHYS. 8, 523, (1896)

"ENFIN, S'IL ETAIT BESOIN D'UNE DERNIERE PREUVE, ELLE NOUS SERAIT FOURNIE PAR CE FER DE CAÑON DIABLO QUI, AU MILIEU D'UNE MASSE METALLIQUE NOUS A PRESENTE, ENTOURES DE CARBONE AMORPHE EN LANIERES NETTEMENT COMPRIMEES. DEUX PETITS DIAMANTS TRANSPARENTS A SURFACE RUGUEUSE ET CHAGRINEE. ICI, LA NATURE SEMBLE ETRE PRISE SUR LE FAIT. CE CARBONE A DÛ CRISTALLISER SOUS L'ACTION D'UNE FORTE PRESSION : LE FER ETAIT A L'ETAT LIQUIDE, ET, GRÂCE A UN REFROIDISSEMENT BRUSQUE, DÛ A UNE CAUSE QUELCONQUE, IL Y A EU CONTRACTION VIOLENTE DE LA MASSE, ET LE CARBONE EST PASSE D'UNE DENSITE DE 2 A CELLE DE 3,5 ; IL A DONNE DU DIAMANT.

TELES SONT LES IDEES, VRAIES OU FAUSSES, QUI M'ONT AMENE A CHANGER LA DIRECTION DE MES RECHERCHES SUR LE DIAMANT..."

Figure 29.

*Exemple II :* Le diagramme binaire titane-carbone (fig. 30). Le diagramme Ti—C est très simple puisque n'y figure qu'une seule combinaison intermédiaire le carbure TiC et présente de plus de nombreux avantages sur le plan pédagogique. C'est ainsi que le

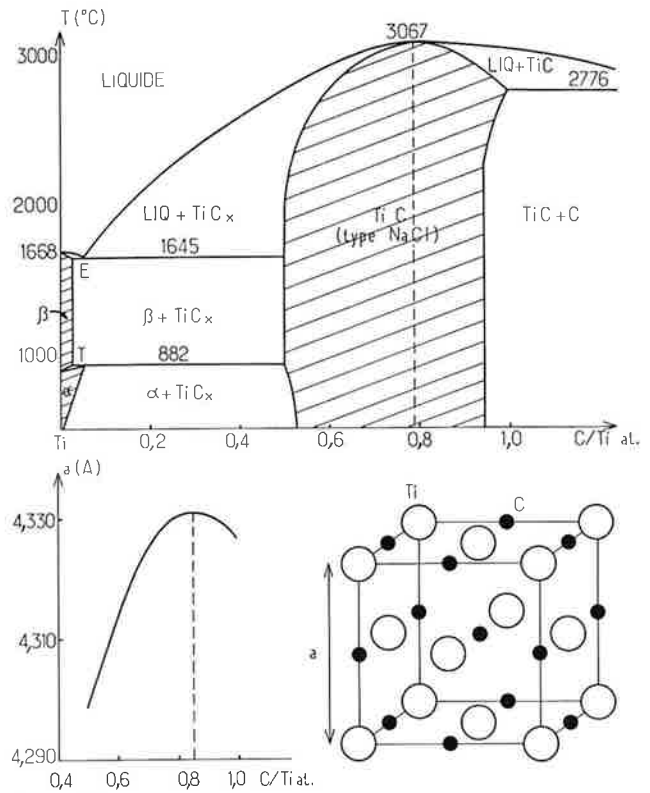
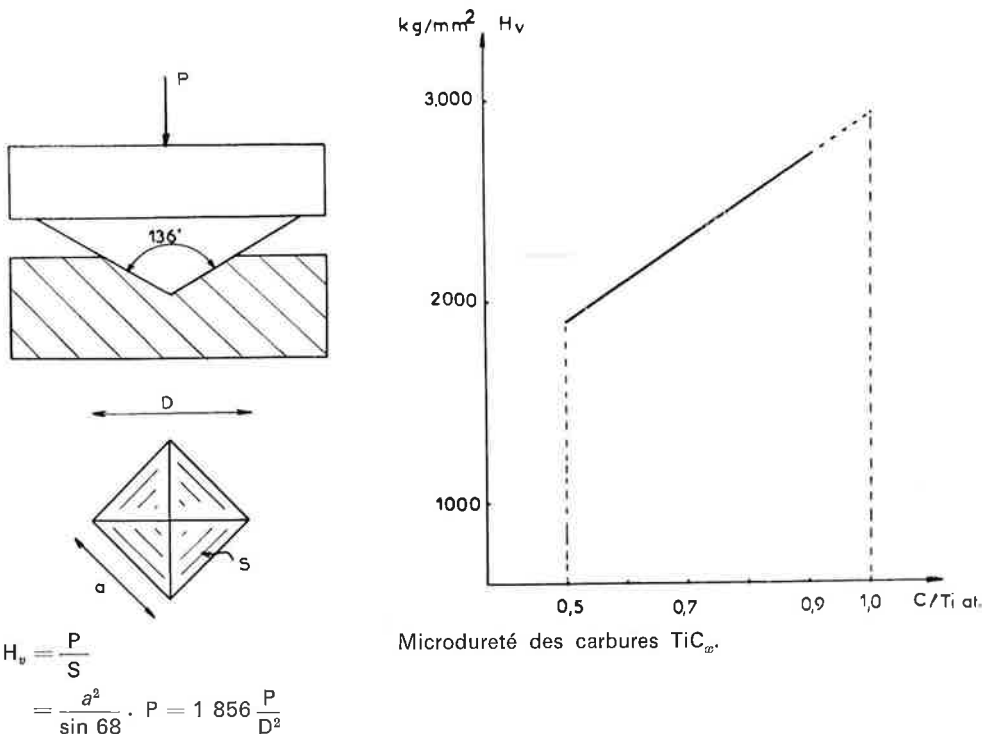


Figure 30.

Le carbure de titane

monocarbure possède la structure NaCl, le carbone se logeant dans tout ou partie des sites octaédriques d'un empilement c.f.c. d'atomes de titane : il en résulte un large domaine d'existence dont la borne supérieure correspond à l'occupation de tous les sites disponibles. A l'aide de cet exemple on pourra introduire la notion de composés lacunaires et de non-stœchiométrie, ce carbure s'écrivant en fait  $TiC_{\alpha} \square_{1-m}$ . On profitera de cet exemple pour attirer l'attention de l'étudiant sur le fait que le maximum de stabilité d'une phase présentant un domaine d'existence ne correspond pas nécessairement à la composition stœchiométrique. De même on montrera que les propriétés des solides sont sensibles à l'existence d'écarts à la stœchiométrie, c'est le cas par exemple de la microdureté (fig. 31). On dira quelques mots sur l'emploi des carbures et des nitrures des éléments de transition pour la fabrication des outils de coupe (Cernets WC/Co).



$$H_v = \frac{P}{S}$$

$$= \frac{a^2}{\sin 68} \cdot P = 1856 \frac{P}{D^2}$$

Méthode de Vickers.

Figure 31.

\* Les illustrations relatives à la synthèse du diamant ont été empruntées à une conférence faite à Bordeaux par le Dr Vedder, Research and Development Center General Electric Co., Schenectady.

Exemple III : Le diagramme binaire tantale-carbone simplifié (fig. 32). Ce diagramme comme le précédent, est très intéressant sur le plan pédagogique puisqu'il fait de même intervenir 2 phases intermédiaires à structures simples :  $Ta_2C$  (type  $CdI_2$ ) et  $TaC$  (type  $NaCl$ ) qui présentent toutes deux des écarts à la stœchiométrie par occupation incomplète des sites interstitiels. Le monocarbure (comme la plupart des monocarbures des éléments de transition) a des propriétés réfractaires exceptionnelles :  $T_f \neq 4000^\circ C$ .

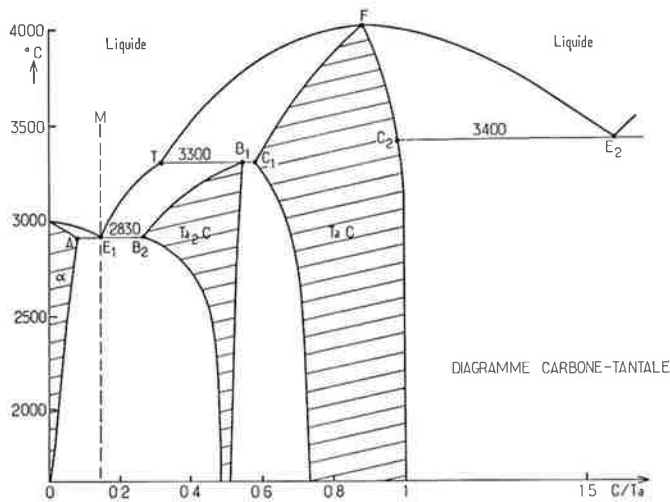


Figure 32.

Il existe de plus dans ce diagramme un équilibre eutectique à  $2830^\circ C$  entre le liquide E, d'une part, une phase métallique  $\alpha$  et le carbure non stœchiométrique  $Ta_2C$  d'autre part. L'occasion nous est donc offerte de parler de la solidification eutectique en mentionnant que si cette solidification est dirigée (à l'aide d'un fort gradient vertical de température) elle conduira à une texture anisotrope et à l'obtention

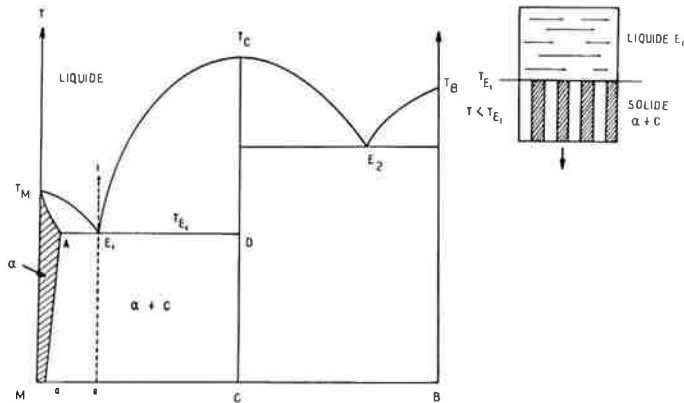


Figure 33.

$LIQ E_1 \rightarrow \alpha_A + C$  à  $T_{E_1}$   
 $\% C = \frac{E_1 A}{E_1 D} = \frac{c - a}{c - e}$   
 $\% \alpha_A = \frac{E_1 D}{c - e}$   
 Solidification eutectique.

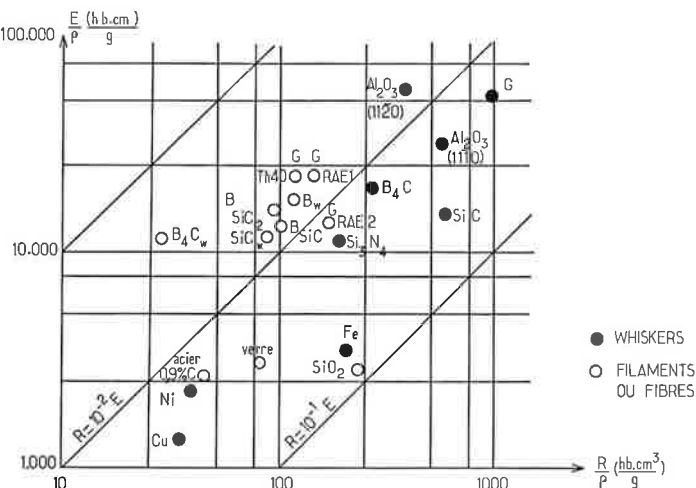


Figure 34.

d'un matériau composite utilisé actuellement dans certaines applications aéronautiques (fig. 33). On précisera ici l'intérêt que présentent généralement les matériaux composites (fig. 34). Ces quelques exemples auront montré l'intérêt de la connaissance des diagrammes d'équilibre : l'étudiant aura vu à quoi ils peuvent servir concrètement dans le domaine des *matériaux de pointe* (qui ne pourront pas être abordés par ailleurs dans les études monographiques). Dans ce chapitre, on aura insisté tout particulièrement sur les problèmes de *miscibilité à l'état solide* (les solutions solides représentent souvent un moyen de faire varier d'une manière continue les propriétés des matériaux) et sur les équilibres à 3 phases (difficiles à assimiler !). La purification par *fusion de zone* pourra être abordée lors de l'étude des équilibres biphasés : des applications seront données dans le domaine des métaux et des semi-conducteurs.

### C. Troisième thème : équilibres en solution

Ce paragraphe est un paragraphe de révisions et de compléments des connaissances acquises en première année ; il porte essentiellement sur les notions « acide-base conjugués » (théories de Brønsted et de Lewis) et « oxydant-réducteur ». Il s'agit donc de chimie minérale traditionnelle qui peut néanmoins permettre certains développements au niveau de l'élaboration des matériaux (*électrolyse des sels fondus* par exemple) et surtout pour les problèmes de *corrosion*. A titre d'illustration on traitera l'oxydation du fer et sa protection par revêtements d'étain ou de zinc.

### D. Quatrième thème : quelques études monographiques

Les études monographiques — qui constituaient explicitement l'ancien programme de chimie minérale de  $PC_2$  — pourront dans certains cas être orientées dans une direction matériaux. On devra d'ailleurs effectuer un certain dosage entre les connaissances introduites dans les paragraphes de généralités (étude de l'état solide, équilibres hétérogènes) et celles qui peuvent entrer dans les études monographiques.

Exemples : La structure de l'alumine peut être présentée comme exercice d'application après l'étude de l'empilement h.c. ou lors d'une étude générale des oxydes. De même le diagramme d'état de la silice peut être traité soit lors de l'étude des systèmes unaires soit au cours de l'étude monographique des oxydes.

Par ailleurs les études monographiques permettront d'aborder la préparation des matériaux et le comportement de ces derniers dans un environnement chimique donné. De même, c'est au niveau des monographies que l'étude de matériaux comme les *liants hydrauliques* ou les *verres minéraux* sera effectuée.

D.1. Première monographie : L'hydrogène et ses composés binaires  
 Il s'agit d'une étude de type classique. Une coloration matériau pourra néanmoins être introduite en traitant largement le problème de l'action de l'hydrogène sur les oxydes.

D.2. Deuxième monographie : L'oxygène  
 Autre monographie de type classique sur laquelle nous n'insisterons pas si ce n'est pour souligner l'importance des réactions de l'oxygène sur les matériaux non oxygénés (corrosion du fer, protection des métaux, des carbures et des nitrures par les disiliciures, protection de l'aluminium par l'alumine).

D.3. Troisième monographie : L'eau  
 L'étude de l'eau est très importante et doit nécessairement figurer dans un cours élémentaire de chimie minérale. On n'omettra pas de présenter le diagramme d'état de l'eau et les structures des diverses variétés de glace qui s'établissent facilement à partir des structures élémentaires-types grâce à des filiations structurales (blende-cristoballite-glace, ou wurtzite-tridymite-glace I) et en faisant appel à l'existence des liaisons hydrogène.

D.4. Quatrième monographie : Les oxydes et leurs dérivés  
 C'est dans cette monographie qu'il est le plus facile d'aborder largement le thème des matériaux d'autant que les oxydes sont des matériaux présentant à la fois une grande variété de propriétés et de nombreuses applications : réfractaires, abrasifs, résistance mécanique, propriétés liantes, propriétés magnétiques. La monographie débutera par des considérations générales sur la nature de la liaison chimique liée à la différence d'électronégativité entre l'oxygène et son partenaire. On en déduira l'existence d'oxydes ioniques (éléments *s* et *d*), d'oxydes covalents (la plupart des éléments *p*) et d'oxydes intermédiaires.  
 a. Étude des oxydes ioniques des éléments *s*  
 Une étude structurale permettra de revoir les notions introduites dans le premier paragraphe puisque les oxydes des éléments  $ns^1$  ont la structure antiferrofluorine  $Na_2O$  et ceux des éléments  $ns^2$  celle de



NaCl à l'exception de BeO. On pourra justifier la stabilité thermique et les propriétés réfractaires des oxydes à structure NaCl par le calcul de leur énergie réticulaire.

L'étude des propriétés acido-basiques illustrera le thème 3 et permettra d'introduire quelques informations sur la chaux et les mortiers. Comme conséquence de la très grande stabilité des oxydes MO on traitera la préparation endothermique du carbure de calcium CaC<sub>2</sub>.

*b. Étude des oxydes ioniques des éléments de transition*  
Les points suivants seront plus particulièrement abordés :  
évolution du degré de convalence en fonction du nombre d'oxydation du partenaire de l'oxygène,  
évolution de la coordinence avec le degré d'oxydation,  
évolution des propriétés acido-basiques avec le degré d'oxydation, propriétés oxydo-réductrices.

*c. Études des oxydes des éléments p*

État physique

Oxydes solides :

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ionique), Préparation, obtention de whiskers (fig. 35).

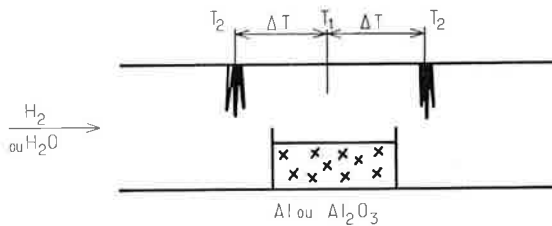
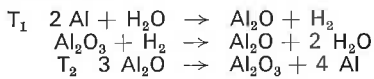


Figure 35.



Mécanisme de formation des whiskers d'alumine α.

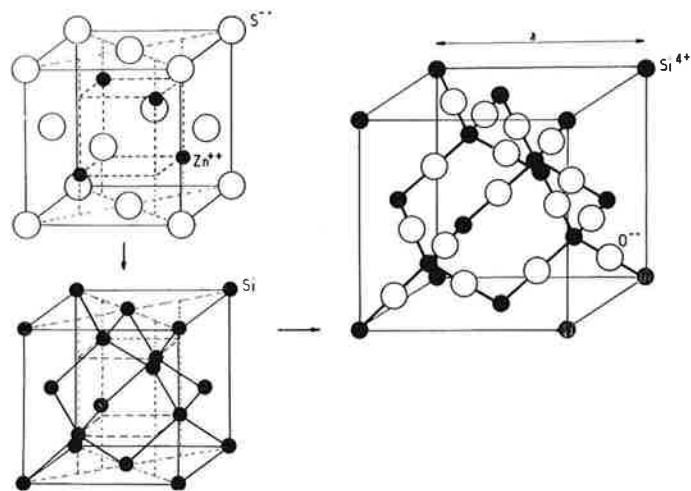
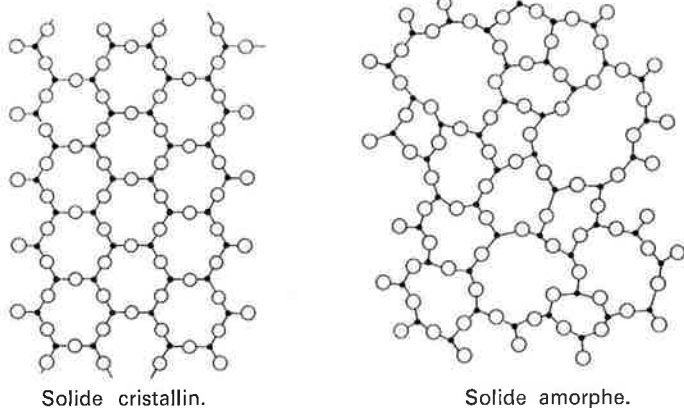
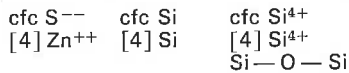


Figure 36.

Filiation structurale: blende → diamant → cristobalite β



Solide cristallin.

Solide amorphe.

Figure 37.

SiO<sub>2</sub> (covalent). Structures cristallines (quartz, tridymite, cristobalite) déduites de filiations structurales (fig. 36). État vitreux (fig. 37), diagramme d'état de la silice. Cinétique des transformations allo-

tropiques et justification de l'existence d'états hors d'équilibre (fig. 38). La silice fibreuse, un exemple d'éléments de renforcement au sein des matériaux composites (fig. 34). Les verres minéraux à base de silice. Les réfractaires silico-argileux et le diagramme SiO<sub>2</sub> — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fig. 39).

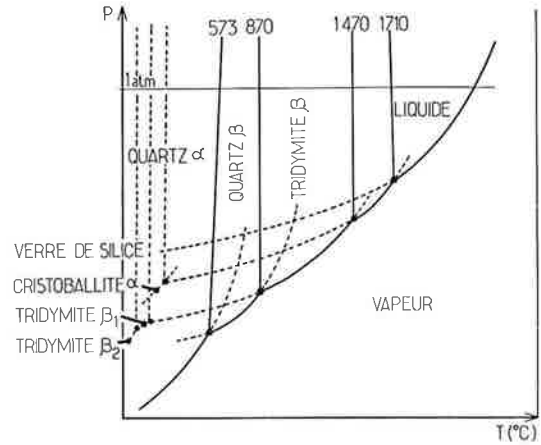
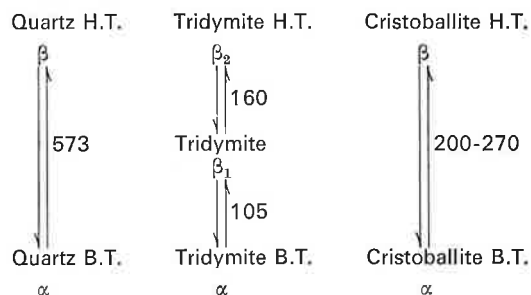


Figure 38.



Transformations allotropiques de la silice.

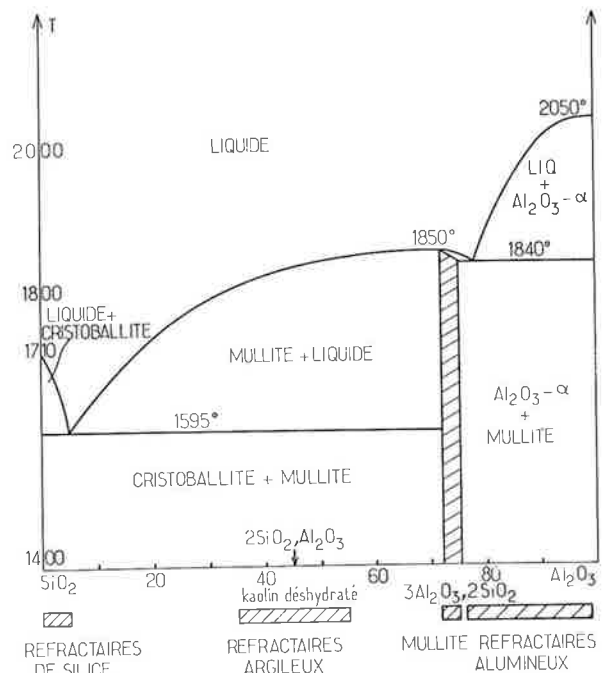


Figure 39.

P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (oxyde moléculaire)

Évolution des propriétés acido-basiques :

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : oxyde amphotère (traitement des bauxites, prise des ciments),  
SiO<sub>2</sub> : oxyde acide (silicates réfractaires).

### Conclusion

Nous avons voulu montrer dans cet exposé qu'il était possible de donner au cours de chimie minérale de 1<sup>er</sup> cycle, une certaine coloration matériaux. Sans pour autant négliger les notions de chimie minérale traditionnelle, nous sommes conscients du fait que, dans un horaire donné, mettre l'accent sur les matériaux revient à faire

un choix. Nous pensons que ce choix, qui apparaît clairement dans le programme proposé, va à la fois dans le sens de l'évolution de la chimie minérale moderne et dans le sens de la réforme du 1<sup>er</sup> cycle.

### Bibliographie générale

- (1) *Le solide cristallin*, par R. Collongues, Collection SUP P.U.F., 1973.
- (2) *Principes de radiocristallographie*, par J. Barraud, Masson, 1960.
- (3) *Aspect moderne de la physique des solides*, par W. Mercouroff, Masson, 1969.

(4) *Les dislocations dans les cristaux*, par W. T. Read Jr, Dunod, 1957.

(5) *Métallurgie générale*, par J. Bénard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, Masson, 1969.

(6) *Introduction to Ceramics*, par W. D. Kingery, John Wiley, 1960.

(7) *Introduction à la chimie physique minérale*, par K. B. Harvey et G. B. Porter, Dunod, 1967.

(8) *Refractory Materials, A Series of Monographs*, Ed. J. L. Margrave, Vol. (2), *The Refractory Carbides*, par E. K. Storms, Academic Press, 1967. Vol. (7), *Transition Metal Carbides and Nitrides*, par L. E. Toth, Academic Press, 1971.

# LA CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE

pour ceux qui exigent beaucoup grâce aux ensembles modulaires

## LABORATORY DATA CONTROL

**ConstaMetric II L.D.C.**



Système de pompage de solvants à pression constante : 0-350 bars ou à débit constant : 0-10 ml/mn indifféremment, selon les besoins. Elution isocratique ou en gradient par programmeur électronique. Poids et encombrement très réduits.

**SpectroMonitor I L.D.C.**



Détecteur photométrique. Différentiel à longueur d'onde variable entre 200 et 700 nm, équipé d'un réseau holographique concave :

- sensibilité exceptionnelle,
- versatilité,
- simplicité d'emploi.

### Et toujours notre gamme

De pompes, injecteurs, seringues et vannes haute pression, détecteurs ultrasensibles, enregistreurs, colonnes et phases stationnaires.

Système « CHEMINERT » pour la chromatographie en phase liquide moyenne pression.



Agent général pour la France

51 bis, rue Raymond-Lefèvre, 94250 GENTILLY - Tél. 735-96-48

Salon du Laboratoire PARIS, stand M 38, du 9 au 14 décembre 1974.

### **Gerhardt (1816-1856)**

« Au moins, à présent que Gerhardt est mort, on pourrait lui rendre justice ! » s'était écrié Cannizzaro au célèbre congrès organisé à Karlsruhe, en 1860, pour parler d'atomes et de molécules.

Justice fut rendue, et bien rendue, semble-t-il, si ce n'est que tardivement. Le Centenaire de la mort du savant a été célébré, en 1956, avec toute la solennité nécessaire. Une plaque commémorative fut apposée sur la maison natale. Le Centenaire de la naissance de Gerhardt avait été déjà l'objet, en 1916 et malgré les graves circonstances de l'heure, d'une émouvante allocution de Camille Poulenc, alors président de la Société Chimique de France, et d'une conférence remarquable de Marc Tiffeneau sur l'œuvre du chimiste. Bien avant cette date, d'ailleurs, deux hommages posthumes lui avaient été rendus, l'un en 1862 par Wurtz, devant la Société de secours des Amis des Sciences, et l'autre, l'année suivante, par l'un de ses plus chers condisciples.

Alors, pensera-t-on, comment se peut-il qu'un chercheur estimé n'ait connu dans sa vie que l'amertume des polémiques, l'hostilité et les refus de ses contemporains ? Avec le recul on peut tenter une explication. Sans doute Gerhardt, de caractère très entier, heurtait-il sans nuance les opposants à ses idées. Il avait la plume pointue et la dent dure à l'égard des inévitables faiblesses dont fait preuve, en tout temps, le monde officiel. Il avait aussi la vanité de croire que ses conceptions vaincraient d'emblée les routines, trop bien ancrées cependant pour céder à la première offensive. Mais ce n'est là qu'un aspect des choses, et le moins important peut-être. La vérité fut surtout que Gerhardt se heurta à l'incompréhension générale pour n'avoir pas instruit, avec toute la clarté voulue, ceux dont il recherchait l'adhésion. L'originalité de ses vues était trop percutante. Elle aurait moins fait figure d'élucubration hâtive s'il en avait préparé les voies avec plus de sagesse, sans malmener d'office ses contradicteurs, sans accabler de sarcasmes ceux qui ne cédaient pas aussitôt à ses mises en demeure. Caractère généreux s'il en fut, certes, mais aussi catéchumène intolérant à l'égard de pharisiens jugés par lui hérétiques. Apôtre fervent, à coup sûr, mais aussi pourfendeur excessif de toute mystique étrangère à la sienne. L'histoire nous l'apprend, rares sont les hommes de cette trempe que ne hante pas le martyre...

\*  
\* \*

Charles-Frédéric Gerhardt naît à Strasbourg le 21 août 1816, au lendemain du second traité de Paris. Son père est de

vieille souche rhénane, son grand-père maternel est un ancien conseiller général de la capitale alsacienne. Tout en menant une vie studieuse qui s'accorde avec son extrême vivacité d'esprit, le jeune Charles ne reste pas à l'écart des turbulences scolaires, au Polytechnicum de Karlsruhe comme à l'Institut commercial de Leipzig, où sa famille a choisi de l'envoyer. Vite brouillé avec son père, dont il ne supporte pas la fêrûle, le voici bientôt à Giessen, en 1837, comme éphémère assistant de Liebig, puis à Paris, de novembre 1838 à avril 1841 (\*), où après avoir cherché de place en place sa subsistance, en particulier sous la signature Z comme rédacteur à la nouvelle Revue scientifique du Dr Quesneville, il obtient chez Chevreul un refuge provisoire. Il a trouvé moyen, entre-temps, de soutenir un doctorat sur l'hellénine, principe concret de la racine d'aune, doctorat qui lui vaut, en mai 1841, d'être chargé de cours à Montpellier. Gerhardt n'est pas spécialement tendre à l'égard de ceux qui l'entourent. La solitude et le manque de vie affective lui pèsent, l'absence de moyens de travail l'irrite, un certain rejet de la société l'aigrit. Et tout cela, finalement, hâte la sortie, en 1842, d'un *Précis de Chimie organique* mûri dans le silence, assez étonnant par le non-conformisme de ses thèses comme par la vigueur de ses attaques contre les théories régnantes. Alors débute la croisade décisive contre les mécréants, avec ses griseries et ses enthousiasmes, sans doute, mais aussi avec son dénuement, ses jours noirs, ses acidités. N'a pas qui veut une âme d'hoplite dans les affaires des sciences! L'intrépide Gerhardt ne tarde pas à l'apprendre. Son agressivité ne séduit guère que les jeunes, toujours friands d'odeur de poudre et de combats épiques. Sans doute a-t-il la consolation, en 1844, de jumeler son ardeur avec celle d'un jeune professeur de Bordeaux, Auguste Laurent, auquel il ne déplaît pas non plus de renverser les idoles. Mais le bilan des efforts communs est décevant. En 1845, Gerhardt et Laurent braquent sur eux l'anathème officiel en créant des *Comptes Rendus* qui semblent vouloir narguer le monopole des *Annales de Physique et de Chimie*, fiefs de J. B. Dumas, de Gay-Lussac et de Thénard. Et puis, venus à Paris, les deux compagnons envisagent de fonder, rue Monsieur-le-Prince, une École de chimie pratique, qui ouvre ses portes en 1851. Les échecs se multiplient. La revue a dû cesser de paraître. L'école ne fonctionnera que quatre années. Candidatures impitoyablement mises en échec, vexations à la Monnaie, à l'École de Pharmacie, blâmes, blessures d'amour-propre, impécuniosité familiale alarmante, vaines postulations académiques, décoration sans cesse reportée. « Je n'ai pas plus d'argent dans ma poche, confie Gerhardt, qu'un rat n'en porte sur le bout de sa queue. » Lorsque l'ère des infortunes s'achève enfin par l'octroi simultané de deux chaires strasbourgeoises, à la Faculté des Sciences et à l'École de pharmacie, ou par le titre de Correspondant de l'Institut (\*\*), il sera trop tard. Gerhardt mourra le 19 août 1856, dans sa quarantième année, non sans murmurer sur son lit de mort : « j'ai avancé la chimie de cinquante ans ». Qui ne saurait aujourd'hui le reconnaître avec émotion? Car, en dépit d'une brève existence, Gerhardt a publié 200 Mémoires ou Notes, traduit les plus célèbres ouvrages de Liebig, rédigé son *Précis* en deux volumes (1844-1845), puis *l'Introduction à l'étude de la Chimie* (1848) et son *Traité* en quatre volumes (1853-1856), qui bouleversaient les doctrines organiciennes classiques. Il a donné les premières préparations des anilides et des uréides. Il a surtout décrit en 1852 les anhydrides d'acides, dont la découverte conduisait aux nouvelles notions de « types » et de « radicaux », annonciatrices de nos formules développées.

\* \*

(\*) Gerhardt logea d'abord 81, rue des Saints-Pères, puis 2, Carrefour de l'Odéon. En 1841, jusqu'à son départ pour Montpellier, il habita l'hôtel du n° 13, rue Racine.

(\*\*) Par 42 voix contre 7 à Pasteur.

Chacun s'accorde à reconnaître aujourd'hui que Gerhardt renouvela entièrement les bases de la chimie organique en instituant :

- la notation atomique,
- la classification fonctionnelle,
- la notion de radical.

Sans vouloir entrer ici dans des détails bien connus, rappelons que la notation en équivalents proposée en 1811 par Wollaston et introduite en France par Gay-Lussac correspondait aux poids atomiques C = 6, H = 1, O = 8, N = 14, etc..., poids qui traduisaient sans doute bon nombre de faits expérimentaux, mais qui négligeaient entièrement l'hypothèse fondamentale d'Avogadro. Ainsi Dumas, et avec lui tous les chimistes, acceptent-ils alors l'idée, par exemple, qu'un atome de chlore et un atome d'hydrogène puissent fournir deux « atomes » d'acide chlorhydrique. Ainsi Berzélius admet-il que, pour un même volume, les gaz renferment le même nombre « d'atomes ». Ainsi écrit-on couramment l'eau HO, l'hydrogène sulfuré HS, le méthane CH<sub>2</sub>. Dans la notation de Gerhardt, les poids atomiques retenus sont multiples des équivalents chaque fois que les formules brutes déduites doivent être rapportées à un même nombre de « molécules » pour un même volume de gaz ou de vapeur. Ainsi, de l'eau qui devient H<sub>2</sub>O, de l'hydrogène sulfuré H<sub>2</sub>S, du méthane CH<sub>4</sub>, de l'acétylène C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, etc..., on déduit en juin 1843, après une certaine période de flottement, C = 12, H = 1, O = 16, N = 14, etc...

Quand Gerhardt et Laurent entreprennent de modifier radicalement la désignation des produits carbonés, ils ont pour pensée directrice de ne plus tenir compte de leurs caractères apparents, comme cela se pratiquait encore. C'est même en cette circonstance que Gerhardt fait preuve d'une ironie féroce. « *Qu'est-ce qu'un corps gras?* écrit-il. *Pardine! c'est ce qui glisse entre les doigts. Qu'est-ce qu'une résine? C'est ce qui crisse entre les doigts. Qu'est-ce qu'une matière colorante? Ce qui est en usage pour pantalon de piou-piou et pour la Légion d'honneur.* » La classification rationnelle à laquelle songent les deux amis dérive de la notion de fonction. De cette notion découle alors tout naturellement l'idée de séries homologues comme celles des alcools, des acides, etc. Ici pourtant s'arrête la doctrine, sans aller jusqu'à une représentation spéculative de formules développées, à l'égard desquelles, écrit Gerhardt, « *il faut encore laisser la plus grande latitude* ». Attitude de prudence qu'on ne saurait lui reprocher, « *les rapports numériques de composition étant, dit-il, la seule chose positive sur laquelle tout le monde puisse s'entendre* ». Telle ne sera pas cependant l'attitude de Laurent, déjà plus soucieux de structure moléculaire.

Y a-t-il lieu de beaucoup insister ici sur la théorie des « types » qui, dans l'esprit de Gerhardt, tendait à couronner son œuvre, il ne le semble pas. Théorie ingénieuse, certes, qui, en proposant de classer les corps à partir de trois « types essentiels » (type hydrogène, type eau, type ammoniac) et de plusieurs « types secondaires ou condensés », donnait une première assise logique aux édifices carbonés. Théorie superficielle, toutefois, qui ne tardait guère à céder la place aux représentations valentielles qui allaient mieux pénétrer les mécanismes chimiques et exprimer plus correctement les liaisons.

\* \*

A n'en pas douter, les chimistes réagissent mal à l'égard des réformes profondes que Gerhardt prétend imposer. Le plus grave est que l'opposition vient des puissants de l'heure, de Dumas et de Liebig, suivis peu ou prou par tous les officiels. Le combat ne porte pas tant sur la nature des changements proposés que sur leur inutilité. Deux clans vont bientôt se former, où l'on trouvera d'un côté les « jeunes », comme Wurtz, Friedel et plus tard Béhal, qui ont adopté les vues de



Gerhardt, et de l'autre les « vieux », comme Dumas, puis Berthelot, qui jugent bien superflu de toucher à leurs habitudes. Cette situation fâcheuse se prolongera hélas ! à Paris, jusqu'à la fin du 19<sup>e</sup> siècle, et plusieurs y verront la cause d'un certain retard dans l'expansion des recherches chimiques françaises.

### Auguste Laurent (1807-1853)

Fils de cultivateurs négociants, Auguste Laurent naît près de Langres le 14 novembre 1807. Doué pour les études, il est à 23 ans, en 1830, ingénieur civil des Mines de Paris, mais, attiré par le laboratoire, il préfère à l'industrie ou aux services semi-publics l'emploi de répétiteur que lui propose, en 1831, J. B. Dumas, professeur de chimie à l'École Centrale. De caractère peu docile et assez rêveur, Laurent quitte bientôt Dumas pour s'occuper de céramique à la Manufacture de Sèvres, mais sa vocation d'organicien le pousse vite à créer un laboratoire personnel. Tentative hélas ! vouée à l'échec. Le chimiste entre alors au service d'un parfumeur parisien tout en achevant son travail de doctorat. Ce n'est pas sans une bonne dose d'audace qu'il présentera sa thèse, le 20 novembre 1837, devant un jury présidé par Dumas. Au cours de cette soutenance, n'aura-t-il pas le fiel de revendiquer à son profit la loi des substitutions formulée par son ancien Maître ! Il faut sans doute voir là l'obligation pour le frais diplômé de déguerpir au plus vite et d'aller prendre l'air au grand-duché de Luxembourg, dans quelque faïencerie. Nouvelle activité qui ne dure guère plus que les précédentes. Car, en dépit de sa hardiesse, Laurent doit à son doctorat d'être nommé professeur à Bordeaux, le 30 septembre 1838. En 1842 il deviendra l'ami le plus cher de Gerhardt, son cadet de près de dix ans. Et son œuvre personnelle deviendra désormais inséparable de celle de son frère spirituel, dont il partagera d'ailleurs toutes les vicissitudes, mêlées aux siennes.

Laurent s'éloigne de Bordeaux en juillet 1845, après quelques désordres fâcheux dans les milieux étudiants. Venu à Paris sans ressources, il obtient à grand-peine, vers la fin de 1846, l'hospitalité de Balard à l'École Normale. C'est là qu'il va initier à la minéralogie le jeune Louis Pasteur, soucieux d'entreprendre un premier travail personnel. Dans le même temps, J. B. Dumas, décidément peu rancunier, se préoccupe d'aider son ancien répétiteur. Il lui procure quelques leçons libres à la Faculté de Médecine, puis sa propre suppléance à la Sorbonne. Ici encore pour peu de temps. Laurent n'a-t-il pas bonnement usé de son poste pour rallumer les anciennes querelles ! Le voici qui décroche péniblement à la Monnaie, en 1848, une place d'essayeur. Il est dans sa quarantième année. Ultime déception, l'Académie lui refuse en 1851, à l'avantage de Balard (\*) et malgré l'appui fervent de J. B. Biot, la chaire de chimie que lui avaient pourtant attribuée les suffrages du Collège de France. Alors plongé dans une misère dramatique, privé du dernier moyen de travail qu'il était en droit d'espérer, affaibli par les rechutes d'une tuberculose de plus en plus grave, Laurent finit par succomber le 15 avril 1853, à l'âge de 46 ans.

\* \*

S'il est hors de doute que l'œuvre maîtresse de Laurent est inséparable de celle de Gerhardt, elle ne porte pas moins la marque d'une réelle personnalité. Réserve faite de nombreux et importants travaux préparatifs, dans la ligne la plus classique de la technique organicienne, on trouve dans cette œuvre les traits originaux de l'auteur, à la vérité bien

différents de ceux de Gerhardt et en quelque sorte complémentaires.

Laurent est un grand imaginaire, optimiste et enthousiaste, vif, primesautier, parfois étourdi, dont les élans spontanés s'inscrivent dans le romantisme de l'époque. Il est un entêté qui s'interdit tout but pratique, qui ne courbe jamais l'échine quel que soit le prix de sa raideur. Il est aussi un artiste épris de peinture et de musique, aquarelliste à ses heures et même compositeur. Chose dès lors étonnante, cet homme foncièrement libre et en marge de la vie courante n'a qu'un souci intellectuel : mettre de l'ordre dans les affaires de la chimie. Ce souci touche à l'obsession. Écoutons-le.

*« Quand on considère le grand nombre de substances organiques qui ont été découvertes depuis une dizaine d'années, et la rapidité croissante avec laquelle les chimistes en découvrent de nouvelles, lorsqu'on voit que, avec un simple carbure d'hydrogène, on a pu faire une centaine de composés et que, avec ceux-ci, on peut en faire un grand nombre d'autres, enfin lorsqu'on songe à l'absence de tout système, de toute nomenclature, pour classer et dénommer cette multitude de corps, on se demande avec inquiétude s'il sera possible dans quelques années de se diriger dans le labyrinthe de la chimie organique. »*

Voici donc cet esprit, plutôt voué à un certain impressionisme, qui fait métier de clarificateur, de classificateur, d'ordonnateur, en prenant pour guide la loi de substitution dont il a conçu la portée auprès de Dumas et à laquelle il donne désormais pour assise l'idée de « radical » ou, si l'on préfère, de « noyau ». Pour compléter la remise en ordre, déjà sérieuse par « l'homologie » de Gerhardt, ce même esprit s'appuiera par priorité sur l'hypothèse d'Avogadro dont il concrétisera le sens exact.

Éclatants mérites d'un pionnier, n'est-ce pas, comparés à l'aveuglement et à la malice de contemporains qui nous feraient monter le rouge au front s'ils ne s'étaient eux-mêmes montrés, pour la plupart et à leur manière, des bâtisseurs valables, dignes d'estime, voire d'admiration.

\* \*

En marge des remarquables efforts de Gerhardt et de Laurent, on ne saurait négliger une contribution qui intéresse, à la même époque, la notion d'atome et de molécule. Contribution en quelque sorte muette et, bien entendu, non décisive puisqu'elle demeure ignorée pendant un demi-siècle.

En 1833 Marc-Antoine Augustin Gaudin (\*) publiait aux *Annales de Chimie et de Physique* un mémoire établissant une distinction bien tranchée entre les mots « atome » et « molécule ». Aussi singulier que cela nous semble aujourd'hui, les sens les plus contradictoires étaient accordés à ces termes, bien que le principe d'Avogadro ait été formulé en 1811 et que les célèbres travaux d'Ampère sur le sujet fussent de 1814. De Berzélius à Dumas, on parlait aussi bien d'atomes et de demi-atomes que de molécules. « Si j'en étais le maître, disait alors Dumas, j'effacerais le mot atome de la science, persuadé qu'il va plus loin que l'expérience. »

Pendant une longue période, chacun fut porté à croire que la distinction correcte entre atomes et molécules avait été assise par Gerhardt en 1855, encore qu'il parlât pour l'hydrogène de « radicaux » HH, et pour le chlore de « radicaux » Cl Cl. Les recherches attentives de Grimaux, en

(\*) Né le 5 avril 1804 à Saintes, mort à Paris le 2 avril 1880.

(\*) Déjà titulaire de deux enseignements.

1883, montrèrent que l'antériorité de cette distinction revenait sans aucun doute à Gaudin, lequel avait écrit quelque vingt ans avant Gerhardt : « *Un atome sera pour nous un petit corps sphéroïde homogène ou point matériel essentiellement indivisible, tandis qu'une molécule sera un groupe isolé d'atomes en nombre quelconque et de nature quelconque...* »

Bien des raisons peuvent expliquer que Gaudin ait été entièrement méconnu. Personne, jusque-là, n'avait entendu parler de ce jeune théoricien qui s'occupait surtout, semblait-il, de photographie et de minéralogie. Les idées qu'il exposait n'étaient de surcroît gagées par aucun résultat expérimental, par aucune recherche personnelle sur la

question, si ce n'est bibliographique (\*). Bien plus, Gaudin avait cru devoir doter son article d'un titre désespérément long, de plusieurs lignes, et si obscur dans son énoncé que bien rares sans doute étaient ceux qui l'avaient compris, voire lu jusqu'au bout. L'histoire des sciences est remplie d'épisodes de ce genre, dont il semble bien difficile de prévenir le retour.

(\*) Gaudin s'intéressa plus particulièrement au rubis artificiel, dont il réalisa la première préparation par fusion de l'alumine chargée d'oxyde de chrome. Il eut le grand mérite de fournir le quartz fondu, isotrope, qui permit à J. B. Biot de démontrer, en 1839, que la structure cristalline intervenait dans l'activité optique du quartz naturel.

Chemicus

## 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.

## Les livres

### Analyses des livres reçus

*Ion exchange and solvent extraction. Vol. 4 et 5, par J. A. Marinsky et Yizhak Marcus, publié par Marcel Dekker Inc., New York. Vol. 4, 265 p.; \$ 19,75. Vol. 5, 278 p.; \$ 19,75.*

Cette série regroupe des articles généraux sur des sujets relevant de l'échange d'ions et l'extraction par solvants. Les sujets sont abordés d'une manière plus ouverte que dans des mémoires scientifiques et indiquent plus les voies en évolution que des mises au point bibliographiques.

Le volume 4 reprend les considérations antérieures sur les échanges d'ions en milieu aqueux ou fondu, par un article de Marcus sur l'échange d'ions en solvants non aqueux et mixtes. La chromatographie d'échange de ligands par H. F. Walton complète un article du volume 2. On trouvera également dans ce volume un article sur la technologie des échangeurs d'ions liquides par R. Kunin. Deux articles complètent ce volume : le premier relatif aux semi-conducteurs organiques par R. Buvet et al., le dernier par J. A. Marinsky définit les méthodes d'analyse quantitative de liaisons de l'eau dans les résines échangeuses et les échangeurs liquides d'ions.

Le volume 5 est axé sur les applications analytiques des procédés d'échange d'ions, plus spécifiquement d'origine minérale, dont certains aspects avaient déjà été abordés dans le volume 2 (verres et zéolithes) et 4 (semi-conducteurs organiques et échangeurs d'ions). A. Clearfield traite des échangeurs minéraux (sels de polyacides, hydroxydes). Les séparateurs d'éléments sont traités par F. W. E. Strelow et C. Horvath examine les applications des résines pelliculaires en chromatographie d'échange d'ions.

Le prix relativement élevé de ces ouvrages (\$ 19,75) est à considérer en fonction de la dispersion des sujets abordés, mais correctement traités dans l'ensemble.

*J. P. Dole-Robbe.*

*M.T.P. International review of science. Organic chemistry. 1<sup>re</sup> série, publié par Butterworths, Londres.*

*Vol. 2 : Aliphatic compounds, par N. B. Chapman, Consultant editor, D. H. Hey F.R.S., 1973 ; 373 p. ; £ 10,00.*

*Vol. 6 : Aminoacids peptides and related compounds, par D. H. Hey F.R.S. et D. I. John, Consultant editor, D. H. Hey F.R.S., 1973 ; 282 p. ; £ 10,00.*

*Vol. 9 : Alkaloids, par K. Wiesner F.R.S., Consultant editor, D. H. Hey F.R.S., 1973 ; 346 p. ; £ 10,00.*

La première série des M.T.P. qui est consacrée à la chimie a pour but, avec ses 33 volumes, de présenter une sélection critique des travaux les plus représentatifs de la période 1967-1971. Elle doit être suivie en 1974 d'une deuxième série relative aux travaux effectués de 1971 à 1973.

Le volume 2 est consacré aux composés aliphatiques et apporte, comme le dit N. B. Chapman dans sa préface, un vigoureux démenti à ceux qui pensent que ce secteur de recherche est en sommeil. Cet ouvrage comprend des mises au point concernant : les hydrocarbures, par D. E. Webster (64 p., 407 réf.);

les composés halogénés, par G. M. Brooke (26 p., 182 réf.);  
les alcools, éthers et composés apparentés, par S. G. Wilkinson (40 p., 365 réf.);  
les composés azotés, par P. Wilder, J. R. et J. M. Shepherd (85 p., 365 réf.);  
les composés phosphorés, par L. D. Quin (41 p., 250 réf.);  
les composés sulfurés, par D. R. Hogg (30 p., 260 réf.);  
les composés carbonylés, par R. Brettle (27 p., 150 réf.);  
les acides carbocycliques, par N. Polgar (40 p., 191 réf.);  
les composés du bore, par K. J. Toyne (17 p., 146 réf.).  
On trouve au cours de ces 9 chapitres une sélection de récentes acquisitions concernant des problèmes fondamentaux (mécanisme réactionnel, catalyse) ainsi que de nouvelles méthodes de synthèse.

Le volume 6 est consacré aux amino-acides et aux peptides. Les différents chapitres reflètent clairement les rapides progrès accomplis durant ces dernières années dans ce domaine :

Amino-acides d'origine naturelle, par E. A. Bell (16 p., 100 réf.);  
Synthèse, propriétés physiques et chimiques des amino-acides, par A. Thomson (26 p., 152 réf.);  
Détermination de structure de peptides, par P. M. Hardy (34 p., 120 réf.);  
Spectroscopie, études théoriques et résultats relatifs à la conformation des peptides, par G. C. Barrett (32 p., 215 réf.);  
Activité biologique de produits dérivés de l'insuline, par D. G. Smyth (26 p., 107 réf.);  
Méthodes de synthèse des peptides, par C. H. Stammer (26 p., 136 réf.);  
Nouvelles synthèses de peptides et de dérivés apparentés d'origine naturelle, par R. Wade (52 p., 162 réf.);  
Les depsipeptides, par H. A. James (34 p., 103 réf.);  
Les pénicillines et céphalophosphorines, par R. D. G. Cooper (35 p., 103 réf.).

Dans cet ouvrage, on trouve diverses méthodes de détermination des séquences peptidiques appliquées à de nombreux cas ainsi que des synthèses de protéines. Ces éléments relativement classiques sont accompagnés de récentes découvertes d'acides et dérivés d'origines naturelles; d'une étude de peptides à structures anormales et enfin, de résultats récents concernant les relations existantes entre la structure et l'activité des peptides. On peut regretter que ce dernier point ne soit pas plus développé dans cet ouvrage qui présente néanmoins un grand intérêt.

Le volume 9 traite des alcaloïdes. Il n'était évidemment pas possible de traiter dans le cadre de cet ouvrage la totalité des progrès effectués dans ce domaine. On y trouve cependant des travaux qui reflètent parfaitement bien les récentes acquisitions et qui sont écrits par des experts :

les alcaloïdes du lycopodium, synthèse et biosynthèse, par W. A. Ayer (26 p., 69 réf.);  
synthèses totales d'alcaloïdes dérivés de l'indole, par J. P. Kutney (78 p., 150 réf.);  
biosynthèses des alcaloïdes dérivés de l'indole, par A. I. Scott (37 p., 123 réf.);  
la tuberostemonine et dérivés; chimie des alcaloïdes de la stémone, par M. Gotz et G. M. Strung (18 p., 52 réf.);  
alcaloïdes, dérivés de la spirobenzylisoquinoléine, par S. McLean et J. Whelan (10 p., 33 réf.);  
alcaloïdes, dérivés des benzylisoquinoléines et homobenzylisoquinoléine, par T. Kametani et K. Fukumoto (54 p., 307 réf.);  
alcaloïdes stéroïdiques, par G. G. Habermehl (38 p., 150 réf.);  
les alcaloïdes et l'amaryllidaceae, par P. W. Jeffs (46 p., 103 réf.);  
structure et synthèses d'alcaloïdes de terpénoïdiques en C<sub>19</sub>, par S. W. Pelletier et S. W. Page (28 p., 50 réf.).

Les différents chapitres composant cet ouvrage donnent une bonne idée des progrès réalisés dernièrement. On y trouve en particulier d'intéressantes informations tant sur la synthèse que sur la biosynthèse de nombreux alcaloïdes.  
G. Cahiez.

### *Topics in stereochemistry,*

*publié par John Wiley and Sons Ltd, Chichester, Sussex.*  
*Vol. 5, par E. L. Eliel et E. L. Allinger, 1970; 338 p.; 8,75 £.*  
*Vol. 6, par N. L. Allinger et E. L. Eliel, 1971; 296 p.; 9,35 £.*

Le cinquième volume de cette collection se remarque par l'accroissement du nombre des chapitres de 4 à 6 et par le développement de certains sujets déjà abordés dans des volumes antérieurs. Ces études stéréochimiques concernent des types de réactions, de structures ou de composés.

La stéréochimie de la réaction de Wittig est présentée par M. Schlosser au premier chapitre. La discussion détaillée du mécanisme de cette réaction peut être exploitée en vue de la synthèse spécifique d'oléfines *cis* par un contrôle cinétique de la réaction ou d'oléfines *trans* par son contrôle thermodynamique en présence de sels de lithium.

Trois chapitres sont consacrés à l'étude de types de structure et à l'analyse conformationnelle. La détermination des configurations absolues de molécules ayant un plan ou un axe de chiralité par mise en œuvre de méthodes chimiques, physiques ou par approche théorique,

est présentée par G. Krow au deuxième chapitre. Le quatrième chapitre présente de nombreux résultats, obtenus principalement par R.M.N. et concernant les stabilités relatives des conformères dans le cas des rotations autour d'une liaison  $sp_2-sp_3$  (oléfines, composés carbonylés, imines, radicaux et carbocations). Au cinquième chapitre l'accent est mis par E. Wyn-Jones et al. sur deux techniques de détermination des barrières de rotation par relaxation ultrasonique et par spectroscopie infrarouge.

Enfin, les chapitres 3 et 6 sont consacrés à des types de composés. M. Goodman et al. traitent la stéréochimie des polypeptides en une centaine de pages basées sur plus de 300 références. Dans ce chapitre sont présentés les résultats obtenus en biophysique sur les polypeptides, pris comme modèle, en vue de leur extension aux protéines. Les résultats obtenus par différentes méthodes physico-chimiques (R.M.N., U.V., I.R., dispersion rotatoire, dichroïsme circulaire) sont confrontés à ceux obtenus par des calculs théoriques ou semi-empiriques d'analyse conformationnelle. La stéréochimie de la formation de sels d'ammonium quaternaires de pipéridines substituées est traitée au dernier chapitre. La dégradation des diastéréoisomères correspondants par substitution nucléophile ou par élimination d'Hofmann est également brièvement présentée.

Le sixième volume est plus dans l'esprit des quatre premiers volumes de cette collection. Il débute par la retranscription de deux articles fondamentaux des prix Nobel de Chimie de 1969, D. H. R. Barton et O. Hassel, concernant l'analyse conformationnelle du cyclohexane et des stéroïdes.

Un chapitre est consacré à l'étude d'un type de structure : Inversion d'une structure atomique pyramidale, par J. B. Lambert. C'est une étude assez exhaustive sur des inversions de structure sur des atomes ayant trois substituants et un doublet libre : azote, soufre, phosphore. Les différentes approches théoriques, semi-empiriques et expérimentales sont passées en revue. Les paramètres thermodynamiques correspondant aux barrières d'inversion des composés étudiés jusqu'en 1970 sont présentés dans de nombreux tableaux.

Ce volume comprend également un chapitre de méthode : Séparation de mélanges racémiques en chimie organique, agents de séparation, par S. H. Wilen. Cette mise au point par son orientation pratique sera spécialement utile à ceux qui abordent ces techniques pour la première fois.

Les deux derniers chapitres sont consacrés à l'étude de composés ou de type de composés :

Stéréochimie des radicaux nitroxydes, par E. G. Janzen.  
Divers types de radicaux nitroxydes sont étudiés par R.P.E., ils ont un groupe méthyle, méthylène ou méthine en  $\alpha$ , un fluor ou un chlore en  $\beta$ , ou bien une structure cyclique ou bicyclique.

Analyse conformationnelle et effets stériques dans les chélates métalliques, par D. A. Buckingham et A. M. Sargeson. Il est largement fait appel aux calculs de champ de forces et à leur minimisation pour préciser la conformation de ces divers composés. Les approches théoriques sont présentées avec clarté.

J. Chrétiens.

### *Magnetism and transition metal complexes,*

*par F. E. Mabbs et D. J. Machin,*

*publié par Chapman and Hall, Londres, 1973; 203 p.;*  
*£ 3,60.*

Que voilà un ouvrage utile à tous ceux qui veulent savoir sur les propriétés magnétiques des complexes des métaux de transition plus qu'il n'est généralement enseigné en France. L'ouvrage est rédigé à partir d'un cours professé en troisième et quatrième années des études de chimie en Grande-Bretagne; sa présentation est claire, les calculs très détaillés et faciles à suivre et à chaque stade de l'exposé la comparaison est faite entre les données expérimentales et l'approche théorique. Une seule réserve peut être formulée; elle concerne le dernier chapitre consacré aux propriétés magnétiques des complexes polynucléaires. Les auteurs ne distinguent pas suffisamment à notre avis ce qui, dans les modèles utilisés, est lié au véritable phénomène physique d'interaction entre ions de transition de ce qui n'est que phénoménologique.

Cette réserve ne diminue en rien l'intérêt qu'il y a pour de nombreux inorganiciens à lire ce livre. Peut-être y découvriront-ils que le moment angulaire d'un ion de transition peut avoir, en plus de la contribution due au spin, une contribution orbitale et que celle-ci joue un rôle important dans les propriétés magnétiques des complexes, en particulier la variation du paramagnétisme avec la température. Beaucoup apprendront sans doute que la relation entre le moment magnétique effectif et le nombre d'électrons célibataires ( $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{N(N+2)}$ ) n'est précisément valable que dans les cas très particuliers où le moment orbital est nul et l'état fondamental très séparé en énergie des états excités. Ils découvriront de nombreuses autres choses encore, en outre que la magnétochimie des complexes est un domaine important, où jusqu'à présent la contribution de notre pays n'a pas été excessive. Et pourtant ce domaine, grâce à l'apport mutuel de la théorie et de l'expérience qu'il requiert, est l'un des plus féconds de la chimie des éléments de transition.

O. Kahn.



*Éléments de photochimie avancée,*  
*édité sous la direction de P. Courtot,*  
*publié par Ed. Hermann, Paris, 1972; 1 vol. broché,*  
*471 p.; 86 F.*

Considérée pendant longtemps par les chimistes comme une technique réservée à quelques préparations très spéciales, telles que les isomérisations *trans-cis*, la photochimie a atteint au cours des quinze dernières années le stade d'une vaste discipline englobant toutes les transformations des états excités et qui a de ce fait éclaté en de nombreux secteurs de spécialisation. Bien que les applications industrielles en restent encore limitées, l'essor des recherches fondamentales qui s'y rapportent se poursuit activement ainsi qu'en témoigne le volume toujours croissant des revues annuelles comme celles que publie la Chemical Society. Ces revues, précieuses pour suivre le développement d'un aspect particulier, ne répondent pas au besoin d'exposés synthétiques, et même didactiques, qui est manifeste dans un domaine aussi divers et auquel plusieurs séries, telles que les « Advances in Photochemistry » ou encore « Organic Photochemistry », édité par O. L. Chapman, s'efforcent de répondre. Il faut par suite se réjouir de l'initiative du Professeur Courtot qui a rassemblé, en un premier recueil en langue française, des analyses critiques et exhaustives sur divers sujets qui n'avaient pas fait l'objet jusqu'à présent de mises au point complètes.

L'ouvrage débute par une *Introduction élémentaire à la photochimie*, par J. Lemaire (Université de Clermont) qui fournit les définitions et le vocabulaire de base, décrit, à l'aide de schémas clairs, la nature des états excités et les processus photophysiques de désactivation, donne les principes des transferts d'énergie et illustre sur l'exemple de la pyridine la difficulté souvent très grande de rendre compte de la totalité de l'énergie absorbée par une molécule.

L'article suivant *Luminescence et composés de coordination*, par G. Sartori (Université de Rome) reprend brièvement la description des processus fondamentaux en indiquant leurs aspects cinétiques et expose les méthodes d'évaluation des niveaux excités chez les complexes. Il montre comment les mesures des spectres d'émission complètent et précisent le tableau des complexes inorganiques fourni par la théorie du champ des coordinats.

Le troisième article *Réactions acide-base dans les états électroniques excités*, par E. Vander Donckt (Université libre de Bruxelles) discute de manière approfondie, les méthodes de détermination des constantes d'acidité des états excités, qui peuvent, dans les cas favorables, être atteintes avec une excellente précision. Le paragraphe le plus long est évidemment relatif au transfert de protons sur hétéro-atomes où l'on envisage successivement le cas des états singulets (mesure par la méthode des intensités de fluorescence ou estimation par la technique dite du « cycle de Forster ») et celui des états triplets (photo-lyse-éclair ou méthode thermodynamique). Sont traités ultérieurement les transferts de proton chez les hydrocarbures conjugués alternants ou non alternants, en milieu solide, puis le problème délicat de la nature des états excités impliqués dans ces transferts.

Vient ensuite un article consacré aux *Isomérisations photochimiques du noyau benzénique*, par N. Ivanoff et F. Lahmani (Faculté des Sciences d'Orsay) qui marque la transition vers la photochimie organique. On y trouve après une introduction sur les isomères de valence du benzène et les données thermodynamiques liées à leur ré-aromatization, une étude bibliographique sur les photo-isomérisations du benzène et de ses dérivés alkylés, sur celles de la pyridine et des bases apparentées, et sur les photo-additions que donne le benzène en positions 1,3 et 1,4. Une seconde partie plus théorique aborde les mécanismes : interprétation basée sur les diagrammes de corrélation et études cinétiques dont on peut conclure du fait des diverses hypothèses possibles (intervention d'un état excité singulet ou d'un état fondamental vibrationnellement excité) que le mécanisme photophysique de ces isomérisations n'est pas encore entièrement élucidé.

Suivent trois articles plus proprement de photochimie organique qui se rapportent respectivement :

aux *Isomérisations photochimiques de polyènes conjugués*, par J. Courtot (Université de Bretagne Occidentale) où l'on analyse successivement les photo-isomérisations multiples que peuvent subir les dérivés du cyclohexadiène-1,3 et ceux de l'hexatriène-1,3,5, souvent issus des précédents. En dépit de la complexité de ces réactions dans lesquelles les produits primaires sont souvent difficiles à distinguer, la confrontation des résultats permet de déduire et de discuter quelques caractéristiques apparemment générales telles que la stéréospécificité conrotatoire de l'ouverture des cyclohexadiènes-1,3. Les applications synthétiques, rassemblées à la fin de l'article, montrent comment on peut tirer parti de certaines de ces photo-isomérisations;

à la *Photochimie d'oléfines et de systèmes apparentés : photoprotonation et réactions apparentées*, par P. J. Kropp (University of North Carolina), C. Ouannès et R. Beugelmans (Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette), qui fait le point des résultats et des hypothèses concernant les photo-additions de solvants protiques : alcools, acide acétique, et des transformations apparentées, que subissent sous irradiation sensibilisée ou directe les cyclènes en C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> ou C<sub>8</sub> et qui semblent découler de la protonation de photo-isomères *trans*, très instables. Dans une seconde partie, on passe

aux systèmes éthyléniques fonctionnalisés pour lesquels des réactions ioniques supplémentaires apparaissent : énones et diénones, alcools allyliques qui subissent en outre des fragmentations, diènes, systèmes énoïques et diénoïques qui peuvent donner des réarrangements du type photo-Fries. L'ensemble bien organisé fournit une vue très complète de la question;

aux *Réactions de photo-addition et de photosubstitution des dérivés aromatiques azotés à six chaînons*, par A. Lablache-Combié (Université de Lille), où l'on envisage l'un après l'autre les divers systèmes à un hétéro-atome : pyridine, quinoléine et isoquinoléine, phénanthridine, acridine, etc... puis à deux hétéro-atomes et plus : diazines, cinnoline et quinoxaline, phénazines, etc... Bien que des photo-réactions très diverses soient mentionnées, l'accent est mis sur celles qui impliquent intermédiairement les radicaux formés par abstraction d'hydrogène par les hétérocycles excités aux dépens d'hydrocarbures saturés, tels que le cyclohexane ou des alcools simples. L'article offre une compilation étendue de la littérature dans ce domaine plutôt qu'un classement systématique par types de réactions; il se prête par suite à la recherche de renseignements sur le comportement d'une molécule donnée.

L'éventail des problèmes abordés dans ces articles, comme celui des connaissances qu'exige leur lecture, illustre l'étendue du domaine de la photochimie. Il ne fait pas de doute que les chercheurs de préoccupations très diverses qu'elle rassemble : théoriciens, physico-chimistes ou chimistes de synthèse, y puiseront des informations ou des suggestions très utiles à la poursuite de leurs travaux; par contre, l'ouvrage n'étant pas un « traité de photochimie », les lecteurs peu initiés seront parfois déroutés par le caractère très spécialisé de certains articles. Il faut ajouter que l'ouvrage, dans son ensemble, témoigne de l'activité importante des chimistes francophones dans une discipline frontière où de fréquents bilans s'avèrent indispensables au développement des connaissances et des idées.

J. Rigaudy.

*The organic chemist's book of orbitals,*  
*par W. L. Jorgensen et L. Salem,*  
*publié par Academic Press, New York, 1973; 305 p.;*  
*\$ 6,75 (broché).*

En plein accord avec son titre, cet ouvrage présente aux organiciens, sous forme de *dessins « à 3 dimensions »* (produits par les ordinateurs du Center for Research in Computing Technology de Harvard sur des programmes dus à W. L. Jorgensen) les orbitales moléculaires de 104 molécules allant de l'hydrogène à l'anhydride maléique en passant par quelques espèces minérales comme NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O ou HF et par de nombreuses espèces organiques telles l'acétonitrile, le butadiène, le cyclobutane, la pyrazine ou le norbornadiène. Chaque fois qu'elles étaient disponibles dans la littérature, les auteurs ont utilisé des fonctions d'onde *ab initio* ou, sinon, MINDO/2; pour les ions et les molécules neutres dans des états singulets, ils ont pris des fonctions du type Extended Hückel.

L'ensemble de ces diagrammes est précédé d'une brève discussion du mode de construction des orbitales moléculaires délocalisées dans des systèmes insaturés ou saturés, dégagant la notion d'orbitale de liaison et d'orbitale de groupe et discutant les possibilités de conjugaison non classiques auxquelles la *spectroscopie de photo-électrons* a apporté la base expérimentale que l'on sait.

Tel que, l'ouvrage pourra sans nul doute répondre à l'objectif que se sont assigné les auteurs; rendre *concrète* et *utile* la notion d'orbitale.

G. Mavel.

*Introduction à la géochimie,*  
*par C. J. Allègre et G. Michard,*  
*publié par les Presses Universitaires de France, Paris, 1973;*  
*220 p.; 79 fig.*

Dans quelle mesure, les méthodes et les lois de la chimie peuvent-elles permettre de déterminer les mécanismes chimiques qui ont présidé à la formation des roches magmatiques à haute température ou des roches sédimentaires au fond des océans et de montrer quelle fut leur histoire au cours des temps géologiques, telle est la préoccupation essentielle de la géochimie, telle est aussi celle de l'ouvrage de MM. Allègre et Michard.

Cet ouvrage comprend 7 chapitres. Le premier est consacré à la composition chimique de la terre et du système solaire, la classification géochimique des éléments, leurs distributions et leurs associations dans les roches. Les deuxième et troisième chapitres traitent des équilibres de phases dans les magmas silicatés de la lithosphère et des équilibres chimiques dans l'hydrosphère. Le chapitre IV aborde le fractionnement des éléments en traces entre deux phases dans les processus magmatiques aussi bien que sédimentaires, ainsi que le rôle de ces éléments comme indicateurs des mécanismes de genèse des roches. Le transfert des éléments, lors des processus irréversibles, fait l'objet du cinquième chapitre. Il est abordé par la voie thermodynamique, selon le principe de l'équilibre partiel et par la voie cinétique. Les chapitres VI et VII, enfin, se rapportent au fractionnement des isotopes stables ou radioactifs et débouchent sur les méthodes de détermination des températures de formation des roches et des

paléo-climats, à l'aide du rapport  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , ou de l'âge des roches (géochronologie) à l'aide des couples Rb/Sr, A/K ou U/Pb. Quoique intitulé *Introduction à la géochimie*, cet ouvrage fait appel à des connaissances physico-chimiques de base du niveau de la maîtrise de sciences physiques. On ne peut donc l'aborder efficacement que pourvu d'un solide bagage scientifique. On doit souligner, enfin, que cet ouvrage constitue la première mise au point française de géochimie. Les auteurs ont su mettre l'accent sur les aspects les plus modernes de cette science qui n'a pris son autonomie que depuis peu de temps en France. On doit donc en féliciter MM. Allègre et Michard ainsi que M. Benard, responsable de la collection scientifique des Presses Universitaires de France consacrée à la chimie, qui en a pris l'initiative.

J. Faucherre.

**Carotenoids other than vitamin A. III<sup>e</sup> Symposium International I.U.P.A.C. (Cluj 1972) sur les caroténoïdes autres que la vitamine A, publié par Butterworths, Londres, 1973 ; 130 p. ; £ 3,80.**

En marge des symposiums majeurs de l'I.U.P.A.C. (par exemple, sur la chimie des substances naturelles), quelques réunions régulières rassemblent les spécialistes d'un domaine plus limité. Le club des caroténoïdistes s'est ainsi réuni pour la troisième fois à Cluj, en Roumanie, en Septembre 1972. Le livre dont nous rendons compte rassemble les six conférences plénières, présentées par des spécialistes de Grande-Bretagne (3), de Norvège (1), des États-Unis (1) et d'U.R.S.S. (1). Ces conférences ont déjà été publiées dans la revue de l'I.U.P.A.C., *Pure and Applied Chemistry*, au début de 1973.

Si vous êtes caroténoïdiste, vous êtes déjà au courant; vous étiez peut-être à Cluj, et vous avez sans doute la série complète de ces petits volumes sur votre bureau.

Si vous n'êtes pas caroténoïdiste, vous pourrez découvrir dans ces 129 pages bien des choses intéressantes, tant en biochimie qu'en chimie structurale. Mais, comme moi, vous n'en retiendrez sans doute pas grand chose de général et de valeur permanente : il s'agit de conférences de spécialistes, préparées pour des spécialistes.

G. Ourisson.

**Organicum, practical handbook of organic chemistry ; une équipe d'auteurs, traduction anglaise par B. J. Hazzard ; dirigé par P. A. Ongley ; publié par Pergamon Press Ltd, Oxford, 1973 ; 747 p. ; £ 8.**

Il s'agit d'un volumineux ouvrage d'enseignement d'un genre assez original, sans être tout à fait nouveau : à l'occasion de préparations présentées dans un ordre didactique, il vise à enseigner la chimie organique d'une manière globale. Cette méthode était employée dans la « Chimie organique pratique » de Gattermann dont la traduction française, épuisée depuis longtemps, date des années 1920. Cette méthode renaît sous divers noms : enseignement intégré, global, cours-travaux pratiques, etc., dans les enseignements secondaire et peut-être supérieur. Elle implique une organisation différente de celle qui est habituelle. A défaut d'appréciations connues, on peut penser qu'elle est excellente mais demande beaucoup de temps et que c'est là une des raisons de sa limitation. On notera tout de même qu'elle s'approche beaucoup de ce qui s'est toujours fait dans les Écoles d'ingénieurs-chimistes.

L'ouvrage comprend neuf parties :

Une introduction à la technique du Laboratoire. Sans être aussi détaillée que celle du livre classique de Vogel, elle est très intéressante et assez complète (115 pages).

Une étude de la littérature en chimie organique et de la rédaction d'un rapport (p. 131 à 154). Sans être une nouveauté, un tel chapitre n'est pas très courant.

Quelques principes généraux (p. 131 à 154) : exposé intéressant, clair et bref de ce qu'on désigne souvent par chimie organique générale ou physique.

Section de chimie organique préparative pour laquelle nous ajouterions le mot « didactique » (p. 155 à 605). C'est l'essentiel du livre. La présentation est la suivante : substitutions radicalaire et nucléophile ; élimination ; additions ; substitutions électrophile et nucléophile en série aromatique ; oxydation et déshydrogénation ; réactions des composés carbonyles ; réactions d'hétéro-analogues aux précédents ; réarrangements.

Pour chaque sujet, la partie théorique est la plus importante, la partie pratique est imprimée en caractères gras, courte mais utilisable à qui possède à fond l'introduction théorique.

L'identification des substances organiques est classique et bien faite. On trouve la détection des groupes fonctionnels et les recettes de préparation des dérivés comme dans les livres classiques à ce sujet (Shriner, etc...).

Propriétés, purification et préparation de solvants et réactifs.

La toxicité de produits importants.

Une revue des méthodes de préparations des principales classes de composés.

Un index apparemment très complet.

Tel qu'il est ce livre semble excellent comme les nombreuses éditions allemandes qui se succèdent depuis 1962 et comme l'existence de la présente traduction allemande semble le prouver. Il mérite la lecture attentive des enseignants. On hésite davantage à le recommander à des étudiants de langue française non en raison de défauts mais parce qu'il implique un enseignement entièrement axé sur lui. Si un tel enseignement n'existe pas, il n'est pas évident que sa lecture serait plus profitable que celle d'un livre théorique d'une part tel qu'il en existe de nombreux en français et d'un livre pratique à vrai dire plus rare dans notre langue.

M. Durand

**Surface and colloid sciences. Vol. 6, par Egon Matijevic, publié par John Wiley et Sons, Chichester, 1973 ; 311 p. ; £ 11,25.**

Ce nouveau volume de « Surface and Colloid Science » s'ouvre sur un très important chapitre, de 100 pages exactement, de R. K. Iler consacré à la *silice colloïdale* qui met à jour la partie correspondante de l'ouvrage du même auteur « Colloid Chemistry of Silica and Silicates » (1955). Dans ce domaine où les progrès technologiques sont inséparables des recherches fondamentales, Iler, auteur d'une dizaine d'articles et « inventeur » de près de trente brevets sur le matériau à la suite de ses travaux chez du Pont de Nemours, établit un lien très précieux entre ces deux aspects de la connaissance. La présentation claire et ordonnée des mécanismes de la dissolution et de la polymérisation de la silice introduit ainsi naturellement la description des méthodes de préparation des sols, ainsi à peu près délivrée de son empirisme. De même, l'aggrégation des silices dissoutes, leur modification par divers agents superficiels, discutées sur le plan fondamental, éclairent la revue des usages variés que connaît ce matériau.

Le second chapitre, guère moins long (83 p.) de M. Muramatsu porte, dans un esprit évidemment tout différent sur l'*usage des radio-traceurs* en chimie des surfaces et des colloïdes. Après en avoir décrit la détection et l'incorporation dans divers réactifs typiques, l'auteur en démontre l'intérêt dans les études d'adsorption aux interfaces gaz-solution, gaz-solide, solide-solution, de diffusion dans des milieux poreux, gonflables ou réactifs, de caractérisation des systèmes dispersés. L'*adsorption des biopolymères* aux interfaces liquides et solides constitue le sujet du chapitre suivant, de I. R. Miller et D. Bach (76 p.). Sa description par la thermodynamique statistique, son étude expérimentale aux interfaces eau/métal, eau/air, eau/huile, eau/solide — dans le cas de l'A.D.N., de l'A.R.N., des polysaccharides, des protéines et polypeptides — introduisent la discussion de l'interaction entre biopolymères et membranes (biologiques ou modèles) et de sa relation avec l'activité enzymatique. K. Larsson, enfin, fait le point sur les *multicouches lipidiques*, leur structure, leur préparation à la surface de l'eau ou de solides ou dans le sein de solutions aqueuses (25 p.) en insistant surtout sur les travaux de son laboratoire à l'Université de Göteborg.

G. Mavel

**Polymer-plastics ; Technology and engineering, par L. Naturman, Vol. 2, n° 1, publié par Marcel Dekker, New York, 1973 ; 121 p. ; (2 fasc. par volume) ; \$ 21,50.**

Cette nouvelle publication qui prend la suite du Journal of Macromolecular Science, Part D (Reviews in Polymer Technology) se propose d'élargir le domaine de ses revues en y incluant les applications et la technologie des matériaux macromoléculaires, à côté de sujets plus fondamentaux (mécanismes de polymérisation, caractérisation et propriétés de polymères). La taille relativement réduite des articles, la plupart ont une vingtaine de pages, permet de coller assez bien à l'évolution de l'utilisation des polymères comme l'illustre le sommaire du présent fascicule :

*Dégradation photo-chimique contrôlée des plastiques*, par B. Baum et R. D. Deanin (De Bell et Richardson),

*Métallisation de la surface des polymères*, par I. A. Abu-Isa (General Motors),

*Fracture des polymères vitreux et de leurs mélanges avec des inclusions caoutchouteuses*, par S. Newman (Ford Motor),

*Utilisation des silanes cationiques comme agents de couplage pour les thermoplastiques*, par Ed. Phuddemann (Dow Corning),

*Percement des circuits imprimés multicouches*, par A. Kobayashi et T. Tsukada (Tokyo Shibaura Electric Co.).

On le voit, les sujets traités sont à la frontière de la recherche orientée et de l'application (parfois même de la recherche fondamentale, comme dans le cas du contrôle de la dégradation U.V. des plastiques qui repose sur les travaux de Norrish et de ses continuateurs) ; de plus, ils sont présentés par des chercheurs de sociétés qui fabriquent ou utilisent des plastiques. Le public que peut toucher Polymer-Plastics est ainsi clairement défini.

G. Mavel

**The chemistry of the carbon-halogen bond.**  
**Part 1 et part 2,**  
**par Saul Patai,**  
**publié par John Wiley et Sons, Chichester ;**  
**Part 1, 1973, 607 p. ;**  
**Part 2, 1973, 1 215 p. — 609 p. = 606 p. ;**  
**£ 22,00.**

Le présent volume de la série « Chemistry of functional groups » traite des composés dans lesquels existe une liaison carbone-halogène (F, Cl, Br, I).

Il est inutile, par ailleurs, de présenter cette série d'ouvrages qui comporte déjà une douzaine de volumes. L'éloge du travail bibliographique n'est plus à faire, tandis que la qualité des différentes mises au point ne se dément pas.

Les 17 chapitres de cet ouvrage sont indiqués ci-dessous :

Aspects théoriques de la liaison carbone-halogène, par G. H. Wagnière.  
Structure de la liaison C—X, par J. Trotter.

Analyse des composés halogénés organiques, par J. Zabicky et S. Ehrlich-Rogozinski.

Spectrométrie de masse de la liaison C—X, par A. G. Loudon.

Liaison hydrogène et propriétés complexantes, par J. W. Smith.

Effets d'activation et de désactivation, par G. Modena et G. Scorrano.

Substitutions hétérolytiques impliquant des liaisons C—X, par P. B. D. de la Mare et B. E. Swedlund.

Substitutions homolytiques, par E. S. Huyser.

Réactions d'éliminations en solution, par R. A. More O'Ferrall.

Réaction de pyrolyse impliquant la liaison C—X, par K. W. Egger et A. T. Cocks.

Photochimie de la liaison C—X, par P. G. Sammes.

Radiochimie de la liaison C—X, par R. E. Buhler.

Biochimie des composés halogénés, par S. Doonan.

Composés perhalogénés, par T. Chivers.

Électrochimie de la liaison C—X, par J. Casanova et L. Ebersson.

Thermochemie des halogénures organiques, par R. Shaw.

Réarrangements impliquant les halogénures, par C. Rappe.

Outre ces mises au point, 5 autres chapitres initialement prévus n'ont pu trouver place dans ces 2 volumes et prendront place dans un ouvrage complémentaire publié ultérieurement :

Formation des liaisons C—X,

Utilisations récentes des halogénures organiques en synthèse,

Synthèse et utilisation des halogénures marqués,

Carbures fluorés,

Dispersion rotatoire et dichroïsme circulaire des halogénures.

L'importance de la liaison carbone-halogène en chimie et l'abondante bibliographie citée rendent cet ouvrage indispensable dans tous les laboratoires de chimie organique.

D. Bernard

### **Topics in stereochemistry,**

**par E. L. Eliel et N. L. Allinger,**

**publié par John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 1974 ;**  
**436 p. ; £ 13,75.**

Le volume 8 de « Topics in Stereochemistry » comporte quatre études.

1. L'aspect stéréochimique de la spectroscopie de résonance magnétique du carbone 13 par N. K. Wilson et J. B. Stothers, ce dernier étant l'auteur d'un ouvrage général sur la R.M.N. du carbone 13. Les possibilités d'application de la R.M.N. du proton à l'élucidation de la structure des molécules sont bien établies et ont été et sont encore largement exploitées. Il y a des limitations pour diverses raisons, avec en particulier la complexité des spectres et les chimistes se sont tournés vers d'autres atomes et en particulier vers le  $^{13}\text{C}$ . Les auteurs font une revue non exhaustive de la littérature déjà abondante et s'attachent surtout à montrer l'intérêt dans les cas où la R.M.N. du proton n'apporte rien et également à en montrer les limitations.

Dans une première section, ils discutent brièvement les paramètres : déplacements chimiques se faisant dans un domaine beaucoup plus étendu que pour le proton (plus de 200 p.p.m.) ; possibilité de simplification des spectres par découplage général des protons ; étude des constantes de couplage et des temps de relaxation.

Dans une seconde section, ils étudient les effets des configurations sur les paramètres du carbone 13 et les assignations stéréochimiques qui en découlent. Les atomes de carbone sont les éléments constitutifs du squelette des molécules : on choisit facilement l'intérêt de les atteindre. De nombreux exemples choisis dans les principales familles chimiques et des tableaux aideront à identifier les carbones d'une molécule étudiée.

Dans une troisième section, les auteurs montrent les applications de la R.M.N. du  $^{13}\text{C}$  à l'étude des réactions et des mécanismes : équilibres chimiques, réactions d'échange, etc...

2. Le concept d'angle de torsion ou angle dièdre des plans déterminés par trois liaisons chimiques consécutives est traité par l'un des chimistes qui a le plus contribué à développer cette importante question, Monsieur Robert Bucourt du Centre de Recherches de la Société Roussel-Uclaf.

Introduit par Klyne et Prelog en 1960 pour fournir une description

précise du comportement stérique des molécules cycliques au travers des simples liaisons, cette notion avait déjà été utilisée par G. Ourisson et G. Sandris en 1958 dans ce qu'ils appellent « l'effet reflexe ».

La première section contient la définition de l'angle de torsion et son application à la géométrie du cycle. La seconde section concerne les molécules ne contenant qu'un seul cycle, principalement le cycle à six sommets cyclohexane, cyclohexanone, cyclohexène mais également les cycles petits et moyens. Dans la quatrième section, l'auteur montre comment s'applique cette notion aux molécules polycycliques et quel est son intérêt. Les problèmes de transmission conformationnelle sont abordés ensuite et l'apport de l'analyse par rayons X est examiné pour finir.

3. L'étude des conformations flexibles des cycles à six sommets qu'on appelle encore croisées ou « non-chaise » dans une traduction littérale, est faite par G. M. Kellie et F. G. Riddell de l'Université de Stirling, en Écosse.

Les auteurs remarquent que ces formes flexibles sont beaucoup moins connues que les conformations chaises du cycle hexanique parce qu'elles sont moins stables et que la littérature est assez confuse sur le sujet.

Ils étudient la structure des formes croisées d'abord d'un point de vue historique, remontant à H. Sachse (1890), à E. Mohr (1918), à W. Hückel (1925) et analysant les principaux articles démontrant leur existence. Ils étudient ensuite les aspects géométrique et énergétique. Ils classent les formes croisées en trois groupes, non exclusifs et étudient les méthodes physiques qui permettent de les mettre en évidence : analyse par rayons X et diffraction d'électron, spectrographie de R.M.N., moment dipolaire et à la limite spectrographies infrarouge et Raman. Ils étudient ces formes dans divers systèmes avec ou sans hétéroatomes.

4. La stéréochimie des cyclobutanes et des hétérocycliques analogues est présentée par R. M. Moriarty, de l'Université d'Illinois, à Chicago. L'auteur montre qu'il y a assez peu d'études systématiques bien que paradoxalement la question soit abordée plus ou moins directement dans de nombreuses publications.

La forme des cycles à quatre sommets est assez rarement plane (symétrie  $D_{4h}$ ) et plus souvent non plane ou plié (symétrie  $D_{2h}$ ). Les raisons de l'existence de ces formes sont étudiées mais ne sont pas encore complètement élucidées. L'auteur passe ensuite en revue les molécules cyclobutaniques diversement substituées, les molécules polycycliques dans lesquelles le cyclobutane est simplement fusionné et celles dans lesquelles le cycle butanique est une partie du système polycyclique et finalement les hétérocycles. Le cation cyclobutyle qui présente un intérêt théorique et synthétique certain est également étudié.

Tous ces articles, rédigés par des spécialistes de renommée internationale sont au plus haut niveau et tout à fait à jour. Leur lecture paraît indispensable à ceux des chimistes dont les travaux de recherches se situent dans ces domaines.

M. Durand

**Chemical analysis of organometallic compounds. Vol. 1,**  
**par T. R. Crompton,**  
**publié par Academic Press, Londres, 1973 ; 258 p. ;**  
**£ 16,25.**

Dans le cadre d'une série de monographies sur l'Analyse des produits organiques (dont R. Belcher et D. M. W. Anderson sont les éditeurs), T. R. Crompton, déjà auteur d'un livre sur l'analyse des composés organo-aluminiques et zinciques, a entrepris la publication en plusieurs volumes de mises au point concernant l'ensemble des organométalliques. Dans ces ouvrages, il se propose de décrire les méthodes utilisables (au premier rang desquelles il met la chromatographie gazeuse) avec suffisamment de détails pour qu'ils servent de référence. Le premier d'entre eux a trait aux éléments des groupes I à III, avec des chapitres importants pour le lithium, le magnésium, le mercure et le bore ; sodium, potassium, cuivre, béryllium, calcium et thallium sont plus brièvement traités. Pour le zinc et l'aluminium, l'auteur renvoie à son ouvrage déjà signalé (Pergamon, 1968) ; il n'a, par contre, rien trouvé dans la littérature sur les éléments Rb, Cs, Ag, Au, Ba, Ra, Cd, Ga, In et sur tous ceux du groupe III A.

Chaque chapitre débute par la détermination (microanalytique) de l'élément, puis discute la titration chimique des groupements fonctionnels ; réactifs, appareillage et accessoires sont décrits en détail, leurs fournisseurs indiqués, le déroulement des calculs illustré par des exemples concrets. Les méthodes spectroscopiques (R.M.N., U.V., I.R., M.S. selon le cas) sont ensuite présentées mais d'une manière qui ne permet guère d'en envisager l'application, il n'en est pas de même de la chromatographie gazeuse ; le protocole expérimental en est décrit intégralement pour les dérivés du lithium, de béryllium, du magnésium et du bore (pour lequel le cas des hydrures est traité après celui des dérivés organiques).

L'importance pratique de sujets plus spécifiques a amené T. R. Crompton à leur accorder une place à part dans ses ouvrages ; dans celui-ci, c'est le cas du mercure dans l'environnement auquel il consacre une trentaine de pages couvrant les analyses dans les eaux, le sol, l'air, les poissons, etc...

G. Mavel.



*Les sels,*  
par L. Rougeot et G. Elkaïm,  
publié par les Presses Universitaires, Paris, 1974;  
Collection Que sais-je?; 127 p.

MM. Rougeot et Elkaïm ont rassemblé dans un petit nombre de pages l'essentiel de ce que l'on doit connaître sur les sels à un niveau élevé, sous une forme moderne et didactique sans être scolaire.

Ils définissent les sels dans l'introduction et étendent cette définition. Ils abordent ensuite la structure des sels : méthodes d'étude, résultats, définition du rayon ionique cristallographique. Sous le titre propriétés d'un sel pur, ils expliquent les propriétés thermodynamiques, électriques, magnétiques et optiques. L'étude de la dissolution et de la cristallisation des sels donne l'occasion de discuter des propriétés des solutions, des diagrammes d'équilibre, etc... L'équilibre physico-chimique des solutions aqueuses contient un rappel sur le pH des solutions aqueuses, le pH des solutions salines, les tampons, les catalyses, l'oxydo-réduction, la conductivité des électrolytes, les applications. Les auteurs auraient peut-être pu consacrer quelques pages à la préparation des sels.

La rédaction est très soignée, sans aucune négligence, parfois un peu elliptique mais les auteurs ont eu le souci d'être aussi complets qu'il est possible dans ce cadre. On peut regretter une bibliographie un peu faible et aussi l'absence d'index mais il s'agit sans doute de règles imposées par la collection « Que sais-je ». Le livre mérite la lecture des chimistes, ingénieurs, enseignants, etc... Il est souhaitable qu'il soit lu par la jeunesse : élèves des classes préparatoires de Lycée et étudiants des Universités. Il leur est accessible à partir de leur première année d'étude et à l'extrême rigueur après les Baccalauréats C et Technique ou les B.T.S.

M. Durand

*Les organes des sens,*  
par Andrée Goudot-Perrot,  
publié par les Presses Universitaires de France, Paris,  
1973; 123 p.

La perception des sensations par les organes des sens et leur transmission par les nerfs au cerveau qui les interprète, constituent un ensemble de phénomènes merveilleux auxquels nous portons en général peu d'attention... sauf si un accident ou une maladie nous privent d'une sensation. Leur étude a fait depuis vingt ans d'énormes progrès dus à ceux de la biochimie et de la biophysique.

Mme Andrée Goudot-Perrot a le mérite d'avoir exposé l'essentiel des faits et des interprétations concernant la perception et la transmission des sensations, dans un petit livre clair, cohérent et cependant d'un niveau scientifique élevé.

Elle explique en quoi consiste le code nerveux et sa transmission; comment se fait la transmission neuromusculaire; puis elle passe en revue les mécanismes de la vision, de l'ouïe, de l'odorat, du goût et du toucher.

Le rôle fondamental de quelques substances chimiques comme la choline, l'acétylcholine, les catécholamines, la rétinaldéhyde et son dérivé la rhodopsine, etc... sont clairement mis en évidence. Signalons pour une réédition que l'on souhaite prochaine, quelques petites bavures bien excusables dans un tel ensemble si compliqué, par exemple celle concernant le mot « acétyl » : « la cholinestérase qui dissocie l'acétylcholine en choline et acétyl » !... (p. 17); la même faute se retrouve page 19; « l'anion acétyl va alors dépolariser... » (p. 23); « alors que le groupe en addition sur la phénylacétaldéhyde est un acétyl : — CH<sub>2</sub> — CHO ».

Ces petites incorrections chimiques ne sont pas très importantes devant l'intérêt et l'originalité de ce petit livre qui permettra aux étudiants de voir ou d'approfondir les notices fondamentales et modernes de la physiologie des sensations.

M. Durand

*Interpretation of the infrared spectra of organophosphorus compounds,*  
par L. C. Thomas,  
publié par Heyden, Londres, 1974; 276 p.; £ 7,50.

Bien que supplantée désormais par la RMN (en particulier celle du phosphore-31) dans le domaine de la chimie structurale des organo-phosphorés, la spectroscopie infra-rouge, qui peut se targuer de quarante ans de services précieux, méritait que l'on mette en valeur ses apports et ses possibilités, d'une manière plus exhaustive que Bellamy ne l'avait fait dans ses ouvrages fondamentaux « The infrared spectra of complex molecules » (1958) ou « Advances in infrared group frequencies » (1968).

Peu pouvaient prétendre accomplir cette tâche avec autant d'atouts que L. C. Thomas qui a consacré plus de 25 ans, au Ministry of Defence anglais, à ce sujet et qui s'est fait connaître de tous les spécialistes de la chimie des organo-phosphorés par une série d'articles de synthèse

(on annonce, par ailleurs, de lui, chez Academic Press, un volume sur l'identification des groupes fonctionnels des organo-phosphorés). La richesse du matériel disponible (plus de mille spectres venant de son laboratoire, près de cinq mille supplémentaires venant de la littérature) lui permet d'aborder de front le problème central : établir, sur une base sérieuse pour chaque vibreur contenant le phosphore (P = O, P — O, P — H, P — D, P-halogène, P = C, P — C, P = N, P = S, P — S —, etc.) les *corrélations fréquence-substituants*. Dans chaque cas — illustré de nombreux tableaux de valeurs typiques — l'auteur a pu évaluer l'importance des divers effets — géométriques, électroniques, etc. — influant sur les fréquences et fournir aussi souvent que possible les relations entre celles-ci et les constantes inductives (qui se révèlent les plus importantes) des groupes substituants. Pour le phosphoryle, de loin le plus documenté, la plupart des valeurs ainsi calculées diffèrent de moins de 12 cm<sup>-1</sup> des valeurs expérimentales. Les cas plus litigieux (comme celui du groupe thio-phosphoryle) sont également examinés en détail.

Le dernier chapitre, le plus volumineux, montre les possibilités d'application des corrélations ainsi dégagées à l'interprétation de spectres typiques : trente-neuf d'entre eux, d'origine variée, illustrent ainsi vingt-cinq exemples traités de bout en bout.

On connaît le développement rapide de la chimie des organo-phosphorés et de leurs utilisations, en France, en particulier (nombre des articles cités dans l'ouvrage sont d'ailleurs français). La spectroscopie infra-rouge est et restera l'un des piliers de ce développement. Il est clair que le livre de L. C. Thomas y aidera puissamment.

G. Mavel

*Environmental-phosphorus handbook,*  
par Edward J. Griffith, Alfred Beeton, Jean M. Spencer  
et Dee T. Mitchell,  
publié par John Wiley et Sons, Chichester, 1973; 718 p.;  
£ 17,50.

Le phosphore occupe, parmi les éléments, une place importante et souvent mal connue dans notre environnement. L'attention toujours croissante apportée aujourd'hui à tout ce qui nous entoure imposait aux spécialistes de situer le phosphore dans l'ensemble des disciplines non seulement pour enrichir nos connaissances, mais aussi pour en montrer l'utilité et la généralité : c'est là un exercice difficile.

Le sujet est touffu, le phosphore pouvant exister sous forme naturelle ou artificielle dans des lieux très divers, intervenir dans un nombre important de fonctions complexes. Le résultat est un choix assez inhabituel de sujets tels que la géochimie des roches contenant du phosphore, l'origine et la destinée des composés phosphorés organiques dans les milieux aquatiques, l'hydrolyse, l'analyse et la détection chromatographique des dérivés phosphorés, le phosphore et l'alimentation humaine, le phosphore et l'assainissement des eaux, etc..., au total trente-sept articles.

Ils nous donnent du sujet une vision télescopique, l'exploration débutant par l'étude des systèmes géants, puis des systèmes de plus en plus petits jusqu'aux systèmes microscopiques.

Les manifestations du phosphore y sont présentées telles qu'elles apparaissent dans les météorites, les échantillons lunaires, les formations géologiques, les organismes vivants, les molécules, les eaux et les lacs, les courants; l'économie (américaine) elle-même n'échappe pas à cette étude.

Ce traité fortement contrasté constitue la première mise au point logique et éclairée d'un jour nouveau un élément aux multiples aspects. Il ne prétend pas épuiser le sujet dans son entier (il n'y a malgré tout que 718 pages) mais propose un tour d'horizon aussi complet que concis.

Savignac

*Topics in current chemistry, Band 38 : Phosphorus-carbon double bonds,*  
par K. Dimroth,  
publié par Springer-Verlag, Berlin, 1973; 147 p.;  
U.S. \$ 21,70.

Les composés stables comportant une liaison phosphore-carbone localisée ou délocalisée ne sont connus que depuis une dizaine d'années. Dans le présent volume, l'auteur qui est à l'origine de la découverte de ces produits fait le point de ce problème. Trois familles de composés possédant des liaisons P = C délocalisées sont actuellement connues : les « phosphaméthine-cyanines » ; les λ<sup>3</sup>-phosphorines (analogue de la pyridine) ; les λ<sup>2</sup>-phosphorines.

Pour chacune de ces trois familles, l'auteur expose d'une manière systématique les méthodes de synthèses, les propriétés physiques et la détermination de structure, les propriétés chimiques.

Cette mise au point, très claire et très complète, s'arrête fin 1972 (133 références). Elle s'adresse naturellement aux personnes concernées par la chimie du phosphore, mais également aux spectroscopistes qui trouvent avec ces molécules des modèles de choix.

D. Bernard



*Progress in polymer science Japan,*  
par Minom Imoto, S. Onogi,  
publié par John Wiley et Sons, Chichester ;  
Vol. 1 ; 1971 ; 520 p. ; £ 11,05 ;  
Vol. 2 ; 1971 ; 379 p. ; £ 8,15 ;  
Vol. 3 ; 1972 ; 388 p. ; £ 8,15.

L'industrie des polymères synthétiques et la recherche fondamentale ont connu un développement remarquable dans le monde et en particulier au Japon au cours des 25 dernières années. Cependant si un certain nombre d'articles écrits par les savants japonais furent publiés dans des revues étrangères, la plus grande proportion l'a été en japonais dans les revues du pays et de ce fait cette littérature reste inaccessible à la plupart des lecteurs occidentaux. C'est pour pallier cette lacune que *Progress in Polymer Science Japan* fait paraître une série de volumes consacrés à certains travaux essentiels dont les différents chapitres sont écrits par d'éminents spécialistes.

Dans le volume I au Chapitre I, T. Otsu (Université d'Osaka) traite de la réactivité des monomères vinyliques en polymérisation radicalaire en passant en revue le schéma  $Q - e$  et l'effet des substituants sur la réactivité avec généralisation de la relation de Hammett.

Le chapitre II contient une description par S. Tazuke (Université de Kyoto) des effets de sels en polymérisation radicalaire en particulier dans le cas des réactions redox.

Dans le chapitre III sont décrites les réactions de cyclopolymérisation des monomères divinyls et dialdéhydes.

Le chapitre IV contient une étude en plus de 100 pages par K. Nagai de la photoélasticité et du dichroïsme infrarouge des réseaux tridimensionnels polymériques.

Le chapitre V est consacré aux propriétés viscoélastiques des solutions concentrées de polymères.

Le chapitre suivant, écrit par une équipe de la Japan Synthetic Rubber Co, traite de l'application de la rhéologie des polymères aux problèmes de la technologie du caoutchouc, un sujet actuellement en plein développement.

Enfin, le dernier chapitre est consacré aux structures secondaires dans les polypeptides et protéines synthétiques.

L'ensemble du livre possède une belle présentation et il intéressera tous ceux qui veulent garder le contact avec les recherches avancées de la science des polymères.

Le second volume de cette série contient sept chapitres dont quatre sont consacrés au mécanisme de la polymérisation radicalaire et trois à la structure et aux propriétés des polymères.

Dans le chapitre I, S. Iwatsuki et Y. Yamashita (Université de Nagoya) exposent d'une manière très claire le problème des « copolymérisations radicalaires alternées ». La bibliographie de ces travaux s'arrête malheureusement en 1970 et, depuis, de nombreuses autres recherches ont été effectuées dans ce domaine prometteur.

Le chapitre II écrit par M. Matsuda est consacré à la copolymérisation de l'anhydride sulfureux liquide avec le styrène.

La polymérisation radicalaire d'oléfines internes et les effets stériques en polymérisation font l'objet du chapitre III. S. Nozakura et Y. Imaki y décrivent notamment des réactivités relatives des isomères *cis* et *trans* et les effets stériques dans les réactions oléfiniques et dans les copolymères.

Le chapitre IV, écrit par N. Yamazaki est consacré à la polymérisation et la copolymérisation radicalaire du chlorure de vinyle et du chloroprène à l'aide de catalyseurs du type Ziegler modifiés.

Le chapitre suivant (auteurs N. Niinomi et M. Takayanagi) traite des études par microscopie électronique des dislocations dans les monocristaux de polyéthylène. Plus d'une vingtaine de clichés de Moiré y sont présentés, les effets des déformations et des recuits sur les dislocations discutés.

Dans le chapitre VI, S. Onogi et T. Asadi (Université de Kyoto) s'intéressent à l'étude des propriétés « rhéoptiques » de certains polymères comme le polyéthylène, polypropylène, poly 1-butène et leurs mélanges ou copolymères par la méthode du dichroïsme infrarouge.

Enfin, le dernier chapitre, écrit par E. Fukada, est consacré à l'étude de l'effet piézoélectrique dans les polymères orientés.

Les quatre premiers chapitres du volume 3 de cette série sont consacrés à l'étude des mécanismes de polymérisation ionique et les trois derniers à celle de la structure et des propriétés des polymères.

T. Tsuruta (Université de Tokyo) traite dans le premier chapitre de la réactivité des dérivés carbonyles  $\alpha, \beta$ -insaturés vis-à-vis des réactifs nucléophiles. Les mécanismes de réaction d'un grand nombre d'agents nucléophiles sont précisés et l'auteur propose un tableau logique de la réactivité des dérivés carbonyles vis-à-vis des nucléophiles. Dans le chapitre 2 A. Yamamoto et S. Ikeda (Institut Technologique de Tokyo) traitent de la polymérisation par les complexes des métaux de transition autres que les catalyseurs de Ziegler Natta proprement dits, et en particulier par les complexes du fer, du cobalt et du nickel. Mise à part une étude rapide de l'oligomérisation du butadiène et de la dimérisation de l'éthylène et du propylène, l'essentiel de l'exposé est consacré à la polymérisation des composés vinyliques par les complexes du dipyrindyl fer.

S. Okamura, T. Higashimura et T. Miki (Université de Kyoto) exposent dans le chapitre 3 une étude complète du mécanisme de la polymérisation cationique du trioxanne amorcée par les complexes du trifluorure de bore, et proposent un schéma réactionnel. Les auteurs confirment le mécanisme de cyclisation proposé par Jaacks dans le cas des acétals cycliques.

Dans le chapitre 4, H. Yuki (Université d'Osaka) développe ses travaux sur la préparation de copolymères alternés par voie cationique. L'auteur définit les conditions nécessaires à l'obtention de copolymères alternés, puis passe en revue un certain nombre de systèmes en étudiant dans chaque cas la nature du copolymère au moyen des spectres de résonance magnétique nucléaire.

Le chapitre 5 (Y. Wada, R. Hayakawa de l'Université de Tokyo) est consacré à l'étude des processus de relaxation dans les phases cristallines et amorphes des polymères. Les processus de relaxation dans des polymères partiellement cristallins sont étudiés à la lumière des théories établies.

M. Nagasawa et T. Fujimoto (Université de Nagoya) traitent dans le chapitre 6 de la préparation, de la caractérisation et des propriétés viscoélastiques des polymères ramifiés. Une partie importante est consacrée à la préparation des copolymères et résume les travaux de Swarc en ce qui concerne les copolymères en peigne et ceux de Fujimoto en ce qui concerne les copolymères en étoile sans qu'il soit fait référence aux travaux de Bywater en ce domaine. Un chapitre succinct est consacré aux propriétés viscoélastiques des polymères préparés.

Le dernier chapitre, dû à Y. Kobayashi et T. Isemura (Université d'Osaka) est relatif à l'étude des structures des polypeptides et en particulier des structures secondaires et tertiaires du collagène. Après un exposé sur la structure du collagène, quelques polypeptides simples, modèles du collagène, sont étudiés tant au point de vue de la synthèse que des structures. Les auteurs concluent que l'existence de séquences de trois acides aminés simples semble liée à la formation de surstructures.

N. Spassky

*Progress in the chemistry of fats and other lipids. Vol. 13,*  
par Ralph T. Holman,  
publié par Pergamon Press, Oxford, 1973 ; 279 p. ;  
£ 9,00.

Dans ce volume, le 13<sup>e</sup> de la série, après une notice nécrologique sur le Professeur Per Ekwall, nous trouvons cinq articles. Le premier traite des lipides contenus dans les tumeurs cancéreuses, rédigé par L. D. Bergelson. Les phospholipides, peptidolipides, les lipides neutres, etc... sont analysés en fonction de la tumeur et de la biosynthèse de ces lipides. Le second chapitre intéressera beaucoup les chimistes organiciens. En effet, W. T. Roubal montre un exemple de l'utilisation des composés nitroxydes au marquage des lipides et par là même d'une nouvelle approche de l'étude *in vivo* et *in vitro* de l'interaction lipide-protéine grâce à la RPE.

Le troisième chapitre, rédigé par W. W. Nawar traite des effets des radiations ionisantes sur les lipides. Après une étude par RPE des radicaux libres produits par irradiation, l'auteur traite des mécanismes de la radiolyse, ainsi que des processus de polymérisation, d'isomérisation.

P. E. Kolattukudy et T. J. Walton nous présentent dans le quatrième article, la biochimie des lipides contenus dans la cutine et dans les cires cuticulaires.

Enfin, le dernier chapitre fait une mise au point sur les odeurs et les goûts des lipides et de ses dérivés. L'auteur D. A. Forss passe en revue tous les composés de la chimie organique que l'on est susceptible de rencontrer dans les lipides en insistant à chaque fois sur la formation de ses produits. Le livre se termine par un index de tous les auteurs cités et aussi d'un index par sujets.

En conclusion, ce 13<sup>e</sup> tome est riche d'enseignements et il sera sûrement bien accueilli dans les laboratoires de chimie organique s'intéressant plus spécialement aux lipides.

Y. Leroux

*Dynamic stereochemistry of pentaco-ordinated phosphorus and related elements,*  
par Reiner Luckenbach,  
publié par Georg Thieme, Stuttgart, 1973 ; 259 p. ;  
D.M. 48.

L'étude des composés comportant un atome central penta-coordiné (P, As, Sb, S, métaux de transition, ...) a pris une telle ampleur depuis une dizaine d'années que la publication du premier livre traitant uniquement de la stéréochimie dynamique de ces composés et, en particulier, de ceux du phosphore est la bienvenue.

L'auteur a su rassembler un grand nombre de résultats de la littérature, ce qui constitue une mise au point très complète sur le sujet (la bibliographie s'arrête au milieu de l'année 1972).

Si du point de vue des exemples cités, aucune référence importante n'est apparemment oubliée, par contre nous ne pouvons accepter complètement le fond et la forme de l'ouvrage.

Tout d'abord, nous devons dire que la présentation générale du problème n'est pas pleinement satisfaisante compte tenu des résultats récents apparus fin 1972 et durant l'année 1973. Ces considérations font que l'auteur n'a pas dissocié l'aspect formel (classes ou modes de permutations) de ce problème, de l'aspect mécanistique (mécanismes par simple flexibilité du squelette : PRB ou RT, mécanismes avec rupture de liaison). Ceci n'est pas totalement imputable à l'auteur qui devait déjà avoir fini de rédiger son ouvrage, mais il est regrettable que celui-ci n'ait pas signalé plus nettement cette tendance qui se dessinait déjà fortement depuis quelque temps.

Par ailleurs, la présentation de ce livre peut être critiquée sur 3 points : Tout d'abord, la succession et les commentaires trop systématiques des résultats tendent à alourdir le texte. Il ne me paraît pas nécessaire en effet de répéter pour chaque exemple des commentaires semblables ; il aurait été préférable à mon avis d'illustrer quelques exemples précis et d'indiquer qu'un raisonnement analogue s'appliquerait à un certain nombre d'autres exemples.

Le deuxième point concerne la présentation de la bibliographie : celle-ci n'est pas rassemblée en fin du volume, mais elle est « saupoudrée » à la fin de certains paragraphes qui sont assez mal délimités, ce qui rend mal aisée la recherche d'une référence.

Enfin, outre la présentation matérielle de l'ouvrage, nous devons signaler que dans un certain nombre de cas l'auteur interprète les résultats de la littérature en déformant la pensée de l'article original. Cet ouvrage n'est donc pas exempt de critiques sérieuses, mais il a le mérite d'exister et de rassembler un grand nombre de résultats. Dans ce domaine, où l'évolution des idées est rapide, il faut souligner le courage de l'auteur d'avoir réalisé ce travail qui constitue, malgré tout, une base importante pour les études menées dans ce domaine passionnant de la stéréochimie dynamique.

D. Bernard

**Rodd's chemistry of carbon compounds (second edition). Vol. IV : Part. A. Heterocyclic compounds, par S. Coffey, publié par Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1973 ; 650 p. ; Dfl. 185,00.**

Les mérites de cette collection bien connue des chimistes organiciens ne sont plus à vanter, tant comme outil de recherche que d'enseignement.

L'ensemble des volumes IV concerne les dérivés hétérocycliques dont l'importance est très grande, compte tenu de leur présence dans les substances naturelles et de leur intervention dans les métabolismes de l'organisme.

Le présent volume (IV A) traite des cycles à trois, quatre et cinq chaînons qui comportent un seul hétéroatome ; il se termine par un appendice important sur la nomenclature définie selon les règles de l'I.U.P.A.C.

Le détail des six chapitres, tous préparés par R. Livingstone, est le suivant :

Chapitre I : Hétérocycles à trois ou quatre chaînons ;

Chapitre II : Cycles à cinq chaînons dont l'hétéroatome est l'oxygène (furannes, benzofurannes) ;

Chapitre III : Cycles à cinq chaînons dont l'hétéroatome est le soufre (thiophènes, benzothiophènes) ou ses analogues (sélénothiophènes, tellurothiophènes) ;

Chapitre IV : Cycles à cinq chaînons dont l'hétéroatome est l'azote (pyrroles, pyrrolines, pyrrolidines) ;

Chapitre V : Composés polycycliques dont l'un des cycles est à cinq chaînons et comprend l'azote comme hétéroatome (indoles, benzindoles, carbazoles) ;

Chapitre VI : Cycles à cinq chaînons dont l'hétéroatome appartient aux colonnes trois, quatre et cinq de la classification périodique (phosphore, silicium, germanium, aluminium, bore, antimoine, étain).

M. Dreux

**Surface active chemicals, par H. E. Garrett, publié par Pergamon Press, Oxford, 1973.**

Ce livre fait partie d'une série de monographies portant sur l'industrie chimique. Elles sont destinées à être utilisées comme livre d'enseignement. Ces monographies ont pour titres : produits de carbonisation de la houille, produits à usage médical, explosifs, produits tensioactifs, peintures et pigments, fibres naturelles et synthétiques, etc... Ce livre portant de façon précise sur tous les agents tensioactifs, l'effort des auteurs a été de montrer la diversité des sujets abordés mais également la similitude des problèmes posés. Les thèmes choisis qui peuvent apparaître disparates sont liés par le problème posé par les forces d'attraction des molécules en contact. Le plan du livre situe bien le problème :

1. Principes généraux.
2. Savons et détergents.

3. Agents tensioactifs accessoires.

4. Produits adhésifs (d'origine animale, végétale ou synthétique).

5. Agents de flocculation.

6. Agents dispersants.

7. Aspects commerciaux.

A la fin de chaque chapitre, l'auteur présente une liste d'ouvrages ou d'articles spécialisés sur la question traitée.

L'intérêt de ce livre réside donc dans cette vision industrielle des agents tensioactifs. Destiné à l'enseignement, ce livre est très clair, illustré d'exemples nombreux et très intéressants. Il répond tout à fait aux chimistes ayant besoin d'un cours de chimie industrielle portant sur cette importante question.

Y. Leroux

**Organic phosphorus compounds. Vol. 1, par G. M. Kosolapoff et L. Maier, publié par John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 1972 ; 545 p. ; £ 13,25.**

Au colloque international sur la chimie organique du phosphore, en 1969, G. M. Kosolapoff nous faisait part de son projet déjà avancé de publication d'un traité qui serait le prolongement de l'ouvrage paru en 1950 où il faisait figure de pionnier. Cette collection est maintenant disponible ; elle ne comptera pas moins de sept volumes. Pour réaliser cette édition monumentale, G. M. Kosolapoff, de soliste, est devenu chef d'orchestre ; il s'est entouré de collaborateurs prestigieux, notamment de L. Maier qui, dans ce premier volume, signe deux chapitres consacrés, le premier aux phosphines (primaires, secondaires, tertiaires, 287 pages), le second aux dérivés organo-métalliques des phosphines : alcalins, alcalino-terreux, groupe III, IV et V (di, tri, tétra et cyclophosphines, oxydes, sulfures et séléniures correspondants ; phosphines arséniées), métaux de transition (142 pages) ; le troisième et dernier chapitre de C. Booth traite des complexes vrais phosphine métal, chapitre court (112 pages) mais extrêmement important. Sur les 1 500 références mentionnées, plus de 1 000 couvrent la littérature de ces six dernières années. 20 ans après, si la partition s'est enrichie, le découpage n'a pas changé ! préparations, réactions, propriétés physiques, chaque chapitre s'achevant par deux fichiers extrêmement précieux : l'un, cher à l'auteur, est une liste de produits, l'autre une liste alphabétique des auteurs.

Pour des raisons pratiques aussi bien qu'économiques, les auteurs ont choisi une présentation offset monotone qui n'est pas toujours très heureuse et donne souvent une impression d'asphyxie. Ces ouvrages enrichiront les bibliothèques des laboratoires de chimie, organique ou inorganique, de biochimie, de toxicologie, d'écologie, de botanique, etc... tant il est vrai que le phosphore est présent dans tous les domaines de la vie, sa réputation n'est plus à faire, ni celle des auteurs et de leurs collaborateurs auxquels nous adressons nos félicitations.

Savignac

**Chemical principles, par R. E. Dickerson, H. B. Gray et G. P. Haight, publié par Addison Wesley, Londres, 1972 ; 873 p.**

Dans leur introduction, les auteurs déclarent leur intention de donner aux étudiants une idée claire, plutôt qu'exhaustive, de la chimie, de ses grands principes, de ses buts, de ses espoirs. Ceci nous rappelle un vieux souvenir : « la tête bien faite plutôt que bien pleine ».

L'ouvrage est divisé en quatre parties :

1. le commencement de la chimie et le concept de l'atome ;
  2. structure et liaison chimique ;
  3. la révolution quantique ;
  4. dynamique chimique (énergie et entropie dans les systèmes chimiques, équilibres chimiques, équilibre d'oxydo réduction, etc...).
- Il n'est pas nécessaire de détailler ici la subdivision de chaque chapitre, disons simplement que rien n'a été oublié ni négligé. A la fin de chaque chapitre, les auteurs proposent une série d'ouvrages plus spécialisés dont ils suggèrent la lecture ; puis viennent une série de questions et de problèmes dont la solution est donnée à la fin du livre.

Les auteurs ont parfaitement réussi dans leurs intentions (ils ont d'ailleurs déjà de nombreux succès du même genre à leur actif) ; ils arrivent à passionner le lecteur de la première à la dernière page (même si celui-ci n'est déjà plus depuis longtemps un étudiant). En effet, le style est extrêmement plaisant, clair, précis, émaillé de notes historiques et de conceptions philosophiques ; à ce propos, il convient de citer une phrase de l'introduction : *The text is not intended to be a history of chemistry but we have not hesitated to bring in history when it helped to show how chemists think (and occasions when they did not think).*

En conclusion, la lecture de ce livre apportera aux jeunes étudiants et aux moins jeunes une solide culture, plus encore il pourra être à l'origine d'une réelle vocation, en ce sens je le considère comme un chef-d'œuvre.

R. Burgada

### Séminaires de l'École Normale Supérieure

Les réunions ont lieu à 17 heures dans la salle de conférences (rez-de-chaussée) du Laboratoire de chimie, 24, rue Lhomond, Paris 5<sup>e</sup>.

Mardi 26 novembre 1974, Mlle A. M. Touzin : *Synthèses de tétracyclines. Résultats récents.*

Mardi 3 décembre 1974, M. Igolen :

*Synthèse de C-nucléosides.*

Mardi 10 décembre 1974, M. J. F. Normant : *Réactions entre organométalliques (Mg, Li) et composés à halogène positif. De l'influence de Cu<sup>I</sup> sur la compétition : condensation, échange M/X.*

Mardi 17 décembre 1974, M. le Professeur A. Beckwith (Université d'Oxford, Angleterre) :

*Stereo-electronic effects in radical reactions.*

Mardi 7 janvier 1975, M. le Professeur J. M. Conia (Orsay) :

*La cyclopropanation des éthers d'énols, une large avenue vers les composés carbonylés.*

Mardi 14 janvier 1975, M. le Professeur D. S. Wulffmann (Université de Missouri, Rolla, U.S.A.) :

*A general treatment of the question of how a molecule transfers a CXY group to a substrate.*

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

Mercredi 4 décembre 1974, à 16 heures, à l'amphithéâtre de l'I.C.S.N., M. le Professeur D. Arigoni (École Polytechnique, Zurich, Suisse) :

*Études stéréochimiques dans le domaine de la biosynthèse des sesquiterpènes.*

Lundi 9 décembre 1974, à 11 heures, à l'amphithéâtre de l'I.C.S.N., M. le Professeur J. Knowles (Department of Chemistry, Harvard, U.S.A.) :

*The Evolutionary Refinement of Enzyme catalysis: The Energetics and Stereochemistry of Triose Phosphate Isomerase.*

### Conférences de l'A.D.B.S.

L'Association Française des Documentalistes et des Bibliothécaires Spécialisés organise une réunion commune avec la Société Chimique de France, le jeudi 28 novembre 1974, à 14 h 30, dans le grand amphithéâtre de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, 10, rue Vauquelin, Paris (5<sup>e</sup>).

Les deux exposés suivants seront présentés :

*Sur le système I.N.P.A.D.O.C., par le Dr. W. Wratschko (Université de Vienne).*

L'I.N.P.A.D.O.C., organisme international, regroupe et édite un certain nombre de données fondamentales (numéros et dates de demande de divulgations et/ou de publications, de priorités, noms de brevetés et/ou des inventeurs, indices de classification internationale et titres pour certains pays) sur les brevets de 26 pays. Le conférencier traitera des possibilités d'exploitation de cet ensemble documentaire disponible sous la forme de bandes magnétiques ou de microfiches, notamment son utilisation dans l'orientation de la stratégie de recherche, dans la surveillance de sujets ou de déposants spécifiques, dans la recherche d'antériorités et de correspondances en matière de propriété industrielle.

*Résultats d'un nouveau système intégré de diffusion sélective et de stockage des informations chimiques, par MM. G. Sag et L. Papp.*

On présente les performances de B.D.O.C., programme mis au point par l'atelier de calculs de l'Oréal. Ce système d'exploitation de base de données en standard distribution format, en vue de diffusion sélective des informations, permet la mise en mémoire semi-automatique des renseignements pertinents, l'exécution mécanisée des commandes de documents et l'établissement automatique des statistiques de pertinence en trois étapes : constitution des profils, sélection des documents, édition.

### Séminaires de chimie de l'état solide 1974-1975

#### Couches minces, émaux et vernis

La première journée d'étude aura lieu, sous l'égide du Professeur G. A. Boutry, le vendredi 13 décembre 1974, à 9 heures, dans la salle des conférences du C.N.R.S., 15 quai Anatole-France, Paris, 7<sup>e</sup> (accès libre).

9 heures, J. J. Brissot et R. Martres (Laboratoires d'électronique et de physique appliquée, Limeil-Brévannes) :

*Films minces de polymères organiques pour la détection d'images infrarouge.*

10 heures, A. Laugier (Laboratoire de physique de la matière, I.N.S.A., Lyon) :

*Équilibre des phases dans les systèmes multicomposants semiconducteurs. Appli-*



cation à l'épîtaxie en phase liquide des composés ternaires et quaternaires.

11 heures, Pause.

11 h 30, J. M. Desvignes et H. Le Gall (Équipe de magnétisme et d'optique des solides, C.N.R.S., Meudon) :

*Épîtaxie en phase liquide et caractérisation de couches minces magnétiques.*

14 h 30, J. Cornet (Laboratoires d'électronique et de physique appliquée, Limeil-Brevannes) :

*Préparation, caractérisation et propriétés de couches minces  $Ge_mTe_{1-m}$  pour stockage optique de l'information.*

15 h 30, Pause.

16 heures, J. J. Hantzpergue et J. C. Remy (Laboratoire de physicochimie minérale et de thermodynamique, Université d'Angers) : *Caractérisation des films diélectriques amorphes obtenus par pulvérisation cathodique réactive des métaux du groupe IV principal en atmosphère d'azote.*

17 heures, J. Salardenne, Y. Danto et S. Barrière (Laboratoire de recherches en électrotechnique et physique du solide, Université de Bordeaux I) :

*Caractérisation physique et conduction électrique de couches minces isolantes.*

## Session de chromatographie liquide à grande vitesse

### Application à l'industrie du médicament

A l'occasion du Salon du Laboratoire, la Société Waters organise les 11 et 12 décembre 1974, à Paris, un séminaire sur les thèmes suivants :

1<sup>re</sup> journée : *Chromatographie liquide dans l'industrie pharmaceutique.*

2<sup>e</sup> journée :

1. *Études et démonstrations des techniques d'injection d'échantillons en chromatographie liquide analytique et préparative.*

2. *Études et démonstrations des systèmes de gradients d'élution, de débit et de solvant.*

Inscription (gratuite) : Waters Associates S.A., 14, avenue Georges-Clemenceau, 93350 Le Bourget.

## Méthodes d'analyse thermique et leur application à l'étude des matériaux

Dans le cadre des enseignements dispensés par le Service de l'Enseignement des Techniques Avancées de la Recherche (S.E.T.A.R.), un stage se déroulera du 3 au 7 mars 1975 au Centre d'Études de Chimie Métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, 94400 Vitry-sur-Seine. Il s'adresse aux chercheurs, ingénieurs et techniciens du secteur public et privé intéressés par les techniques suivantes : *thermogravimétrie, analyse thermique différentielle, dilatométrie, diffraction des rayons X à haute température, analyse thermomagnétique, mesures de résistivité électrique à basse température.*

Le programme comporte des conférences, des démonstrations, des travaux dirigés orientés principalement sur les applications en chimie minérale et en métallurgie ainsi qu'une exposition d'appareils. Renseignements détaillés auprès de Mlle M. Harmelin (tél. 726.21.01).

Les inscriptions doivent être prises au Secrétariat du S.E.T.A.R., 27, rue Paul-Bert, 94200 Ivry (tél. 672.71.38, poste 234), avant le 31 janvier 1975.

## Groupe d'étude de chimie organométallique

La deuxième réunion du G.E.C.O.M. s'est tenue à Roscoff du 27 au 30 avril 1974. Le Comité d'organisation, contraint de faire

un choix parmi les nombreux candidats, s'est efforcé de respecter une large représentation géographique et de rechercher un équilibre entre les différentes catégories de chercheurs. Les personnes qui n'ont pas été acceptées sont prioritaires pour la réunion de l'an prochain, à condition qu'elles renouvellent leur candidature.

Au cours de G.E.C.O.M. II, 22 communications ont été présentées ainsi que les conférences des Professeurs : E. C. Ashby (Atlanta, U.S.A.), G. Deganello (Venise), L. Birkhofer (Düsseldorf), R. Corriu (Montpellier), G. J. M. Van der Kerk (Utrecht), M. F. Lappert (Brighton), J. G. Noltes (Utrecht), G. Razuraev (Gorki, U.R.S.S.), W. Watts (Corelaine, Ulster).

Plusieurs rencontres par thèmes ont été organisées et animées par J. Tirouflet (Dijon), C. Blomberg (Amsterdam), J. Satge (Toulouse), C. Agami (Paris), J. F. Fauvarque (Paris) et J. Dunoguès (Bordeaux). Un fascicule comprenant les résumés des conférences ainsi qu'un condensé des travaux de recherche de chaque participant est à la disposition de ceux qui le désirent. Écrire à H. Patin, Laboratoire de chimie des organométalliques, Université de Rennes, 35031 Rennes Cedex, en joignant 10 F.

La prochaine réunion du G.E.C.O.M. aura lieu au printemps prochain dans la région de Bordeaux. Les membres du Comité d'organisation sont : C. Agami (Paris), R. Dabard (Rennes), J. Dunoguès (Bordeaux), B. Gautheron (Dijon), G. Manuel (Toulouse), J. Normant (Paris), H. Patin (Rennes), C. Pommier (Bordeaux).

## Semaine d'étude de chimie organique

La 12<sup>e</sup> Semaine d'Étude de Chimie Organique (S.E.C.O. XII) aura lieu du 7 au 12 avril 1975 au Château du Mas à Saint-Yrieix-la-Perche (Haute-Vienne).

Les S.E.C.O. sont destinées aux jeunes chercheurs, chargés ou attachés de recherches, maîtres-assistants ou assistants, chercheurs de même niveau du secteur public ou du secteur privé.

Elles leur permettent d'échanger, dans une atmosphère détendue, leurs idées et celles de leur groupe de travail, sur divers problèmes d'actualité, ainsi que de nouer des relations fécondes entre chercheurs de laboratoires différents, universitaires ou industriels.

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

Pour faciliter cette répartition et la connaissance de chacun, il est demandé de joindre aux demandes de participation un bref aperçu des activités et centres d'intérêts ainsi que le thème de l'exposé éventuel (soit exposé général d'une heure environ sur un travail non encore publié ou mise au point originale, soit présentation succincte d'un problème en cours d'étude).

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

Les demandes de participation devront parvenir avant le 1<sup>er</sup> décembre 1974 à M. Guy Casteignau, Laboratoire de chimie générale et analytique, U.E.R. des Sciences, 123, rue Albert-Thomas, 87100 Limoges. Les candidats seront informés, courant décembre de la décision du Comité d'organisation.

## G.E.S.A. V

La cinquième réunion du Groupe d'Étude Structure-Activité (G.E.S.A. V) se tiendra du mardi 27 mai 1975 à 18 heures au

samedi 31 mai 1975 à 9 heures. Le lieu de cette rencontre, les grandes lignes du programme ainsi que les modalités d'inscription seront précisées ultérieurement (vraisemblablement au cours du mois de décembre 1974).

## XXV<sup>e</sup> Congrès de l'I.U.P.A.C.

Nous rappelons que le vingt-cinquième Congrès de l'I.U.P.A.C. se tiendra du 6 au 11 juillet 1975 à Jérusalem. Les thèmes retenus sont les suivants : chimie organique, chimie physique, chimie médicinale, chimie appliquée. Ce Congrès sera suivi du 13 au 18 juillet de la troisième Conférence sur les macromolécules.

Pour tous renseignements s'adresser : The Organizing Committee, XXV th I.U.P.A.C. Congress, P.O. Box 983, Jerusalem, Israel.

## V<sup>e</sup> Symposium international sur le bore et les borures

Le 5<sup>e</sup> Symposium international sur le bore et les borures se tiendra du 8 au 11 septembre 1975, à l'Université de Bordeaux-I, Talence. Il fait suite aux congrès d'Asberry Park (1959), Paris (1964), Varsovie (1968) et Tbilisi (1972).

Les thèmes retenus pour le symposium sont les suivants :

*Cristallographie du bore et des borures riches en bore,*

*La liaison chimique au sein des borures, Relation entre structures cristallines et propriétés physiques,*

*Applications industrielles dans le domaine des matériaux réfractaires, des semi-conducteurs, des émetteurs thermo-électroniques, des alliages durs, des fibres et des matériaux composites, etc...*

Les communications sur les thèmes développés lors des précédentes réunions tels que : nouvelles méthodes de synthèse, de purification ou de cristallogénèse, propriétés physico-chimiques, etc..., pourront être également acceptées.

Le symposium est organisé par le Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux, 33405 Talence. Le comité d'organisation est présidé par M. P. Hagenmuller assisté de MM. R. Naslain, J. Étourneau et P. Pechev.

Toute correspondance et toutes demandes d'information devront être adressées à M. Naslain, Laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence.

## Conférence E.U.C.H.E.M.

Une conférence E.U.C.H.E.M. sur les *Intermédiaires azotés et oxygénés dans les mécanismes de réaction et la synthèse organique* aura lieu du 21 au 27 septembre 1975 au Golf Hotel de Valescure à Saint-Raphaël. Cette conférence se propose de faire le point sur ces questions en les abordant d'un point de vue aussi large que possible. On considérera en particulier les intermédiaires suivants : nitrènes, nitréniums, radicaux aminés, radicaux nitroxydes, chloramines, oxydes d'amines, radicaux alkoxy, oxygène triplet, etc...

Ont déjà accepté de prononcer une conférence plénière : R. A. Abramovitch (Alabama), Sir D. H. R. Barton (Londres), Th. J. de Boer (Amsterdam), Y. L. Chow (Canada), A. G. Davies (Londres), P. G. Gassman (Ohio), K. U. Ingold (N.R.C., Canada), J. K. Kochi (Indiana), M. Lj Mihailovic (Belgrade), F. Minisci (Milan), R. O. C. Norman (York), P. Potier (Gif), A. Rassat (Grenoble), C. Walling (Utah). Les demandes d'inscription sont à envoyer



avant le 1<sup>er</sup> février 1975 à M. B. Waegell, Faculté des Sciences, Marseille-Saint-Charles, place Victor-Hugo, 13003 Marseille. Comité d'organisation : J. K. Kochi, J.-M. Surzur, et B. Waegell.

## Stages de formation continue

### Stages organisés par l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse

Au cours de l'année universitaire 1975, les thèmes suivants seront abordés : Synthèse, caractérisation et propriétés des copolymères, entre le 3 et le 7 février 1975. Techniques d'analyse par R.X. option diffraction, du mardi 4 février 1975 au vendredi 7 février 1975.

Identification spectrométrique des composés organiques, du mardi 4 mars 1975 au vendredi 7 mars 1975.

La spectroscopie de photoélectrons, du mercredi 12 mars 1975 au vendredi 14 mars 1975.

Entartrage, corrosion et traitements d'eau, en février ou mars 1975.

Fibres et matériaux macromoléculaires, entre le 21 et le 25 avril 1975.

Initiation aux matières plastiques, entre le 26 et le 30 mai 1975.

Pour tous renseignements, s'adresser à : C.E.R.F.A., Service de Formation Continue du Centre Universitaire du Haut-Rhin, 61, rue A.-Camus, 68093 Mulhouse Cedex. Tél. (89) 42.68.82.

### Cours sur la stéréochimie organisés par le C.N.R.S.

Ces cours auront lieu les 23 et 30 octobre, 6, 13 et 20 novembre 1974, dans l'amphithéâtre de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles de Gif-sur-Yvette.

Pour tous renseignements s'adresser à M. G. Morvan, même adresse, 91190 Gif-sur-Yvette. Tél. 907.78.28.

### Cycles de perfectionnement en corrosion

Sur le thème *Mécanismes et méthodes de protection des métaux vis-à-vis de la corrosion*, l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, organise du 18 au 22 novembre 1974, un cycle de perfectionnement. Une autre session aura lieu du 20 au 24 janvier 1975.

Pour tous renseignements et inscriptions, s'adresser à M. Dabosi, Laboratoire de métallurgie physique de l'E.N.S.C.T., 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex. Tél. (61) 53.14.21, poste 304.

### Stages organisés par l'I.U.T. et l'École Supérieure de Chimie de Marseille

L'Institut Universitaire de Technologie et l'École Supérieure de Chimie de Marseille organisent pour l'année 1974-1975, 15 stages de perfectionnement, 7 d'entre eux s'adressent à des ingénieurs ou des techniciens confirmés, 8 peuvent être considérés comme des initiations et être suivis par un public beaucoup plus large.

Les principaux thèmes abordés sont respectivement les méthodes chromatographiques, les méthodes électrochimiques, les méthodes spectrales et les dérivés silylés.

Pour tous renseignements s'adresser à : M. Jacques Estienne, Institut Universitaire de Technologie, Département chimie, rue des Géraniums, 13337 Marseille Cedex 3. Tél. 98.20.19, poste 27 ou 24.

### Stages de R.M.N. organisés à l'Université de Nantes

Sous la direction de Mme M. L. Martin, trois stages de R.M.N. sont organisés au Laboratoire de chimie organique physique de l'U.E.R. de Chimie, Université de Nantes, dans le cadre du Service de l'Enseignement des Techniques Avancées de la Recherche du C.N.R.S., aux dates suivantes : 7-12 avril, 14-19 avril et 21-26 avril 1975.

Ces trois stages sont régis par la loi du 16 juillet 1971 sur la Formation permanente. Le C.N.R.S. prend en charge les frais d'inscription des chercheurs du C.N.R.S. et des Universités.

Tous les renseignements relatifs aux modalités d'inscription et de séjour peuvent être obtenus à l'adresse suivante : Mme Martin, Laboratoire de chimie organique physique, B.P. 1044, 44037 Nantes Cedex. Tél. (40) 74.50.70.

## Concord V

Le groupe de Concertation de Chimie de Coordination a rassemblé cette année 86 chercheurs et enseignants à La Collesur-Loup près de Nice pour 4 journées d'études et de discussions sur le programme suivant :

Lundi 30 septembre : *Interactions et liaisons chimiques ; frontières entre chimie moléculaire et chimie du solide.*

J. F. Labarre : *Quelques réflexions sur le devenir du concept de liaison chimique.*

A. Potier : *Observations sur l'imagerie de la liaison et sur la réactivité.*

P. Braunstein et J. Dehand : *Liaisons métal-métal dans les composés organo-métalliques des éléments de transition.*

O. Kahn et B. Briat : *Domaine frontière entre la molécule isolée et l'état solide en chimie de coordination - complexes polynucléaires.*

Table ronde : *Modèles phénoménologiques et réalité physique. Application aux interactions (des plus fortes aux plus faibles) et au concept de molécules.*

Mardi 1<sup>er</sup> octobre : *Bio-inorganique. Acidobasicité.*

M. Lazdunski : *Rôle structural et fonctionnel du métal dans les métalloenzymes.*

A. Garnier, G. Chottard, J. Bolard et L. Tosi : *Les métaux de transition dans les protéines.*

Table ronde : *Qu'est-ce que la bio-inorganique ? Les métaux de transition dans la vie.*

C. Agami : *Acidité et basicité en phase vapeur.*

D. Bauer : *Rôle de l'acidité sur la formation des complexes.*

Mercredi 2 octobre : *Réactivité et catalyse.*

R. Ugo : *L'addition réversible de l'oxygène aux complexes des métaux de transition : un modèle pour la catalyse et la biochimie.*

I. Tkatchenko : *Activation de la liaison C—H et de la liaison C—C : mythe ou possibilité ?*

R. Poilblanc : *Synthèse, structure et réactivité des  $\mu$ -complexes des métaux aux faibles degrés d'oxydation.*

Table ronde : *Les métaux de transition comme outils en chimie organique. Frontières entre catalyse homogène et hétérogène.*

Jeudi 3 octobre : *Méthodes physiques d'études structurales.*

D. Grandjean : *Étude cristallographique (R.X. et I.R.) et synthèse.*

G. Jugie : *Utilisation de la R.Q.N. à la résolution de quelques problèmes chimiques.*

D. Benlian : *R.M.N. : Interaction paramagnétique et structure.*

## Prix de l'I.T.E.R.G. 1974

Dans le but d'encourager les recherches concernant la profession, le Conseil d'Admi-

nistration de l'I.T.E.R.G. a décidé d'attribuer, cette année encore, un prix destiné à récompenser un travail scientifique ou technique apportant des données nouvelles à la connaissance de l'industrie des corps gras et effectué au cours de l'année. Le montant de ce prix est fixé à 2 500 F.

L'esprit dans lequel le prix a été créé tend tout particulièrement à susciter l'attrait de la recherche chez les jeunes, ou à le développer chez les techniciens déjà en place. En conséquence, le droit de concourir est ouvert à tous les chercheurs français, à l'exclusion toutefois des membres de l'enseignement supérieur (Professeurs et Maîtres de Conférences) et des Directeurs de laboratoires officiels.

Les personnes désirant faire acte de candidature devront déposer à la Direction Générale de l'I.T.E.R.G., 5, boulevard de Latour-Maubourg, 75007 Paris, avant le 1<sup>er</sup> décembre prochain 4 exemplaires (imprimés, dactylographiés ou manuscrits très lisibles) de leurs travaux. Ces exemplaires seront aussi complets que possible et comprendront tous tableaux, courbes, graphiques, schémas destinés à illustrer le travail ainsi que toutes références bibliographiques.

Les copies déposées seront chacune examinées par quatre membres rapporteurs répartis comme suit :

Deux professeurs dont l'un au moins appartenant à l'enseignement supérieur,

Un chef d'entreprise,

Un technicien.

Leurs conclusions seront soumises à l'approbation du Conseil d'Administration de l'I.T.E.R.G.

Si le jury estime que 2 travaux sont particulièrement dignes d'intérêt, il pourra être, à titre exceptionnel, procédé à l'attribution d'un second prix, après accord du Conseil d'Administration. Le montant de ce second prix sera fixé par le Conseil.

## Communiqué des Services scientifiques de l'Ambassade de France au Japon

L'Attaché scientifique de l'Ambassade de France au Japon, M. Gérard Siclet, ancien collaborateur du Professeur Eyraud de Lyon, nous fait savoir que l'Ambassade de France au Japon serait heureuse d'apporter son aide à tous les membres de la Société Chimique de France, désireux d'établir ou de développer une coopération scientifique avec ce Pays ou avec l'un de ses ressortissants.

Écrire à M. Gérard Siclet, Attaché scientifique à l'Ambassade de France au Japon, 11-44, 4, Chome Minami Azabu, Minato-ku, Tokyo (106).

## Appel d'offres « Récupération assistée du pétrole »

La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique entreprend une large consultation des laboratoires publics et industriels en vue de poursuivre les recherches démarrées en 1974 dans les domaines de la « Récupération assistée du pétrole ».

L'action complémentaire coordonnée a pour objet de réunir les connaissances scientifiques fondamentales nécessaires à la compréhension des divers phénomènes physico-chimiques intervenant dans l'exploitation d'un gisement de pétrole et ce afin de parvenir à la meilleure récupération possible.

Les thèmes de recherche retenus pour 1975 sont :

Thème I : Récupération par injection d'eau et d'additifs.

Thème II : Étude des facteurs d'équilibre liquide vapeur.

Les moyens dont disposera en 1975 le Comité de l'action complémentaire coordonnée seront destinés de préférence, aux projets portant sur le « développement des connaissances » dont le besoin est le plus important. La date limite d'envoi est fixée au 20 décembre 1974.

Le texte complet des appels d'offres ainsi que tous renseignements complémentaires peuvent être obtenus en s'adressant à : D.G.R.S.T., 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris. Tél. 551.74.30 (poste 447 : Mme Lepeltier, poste 307 : M. Lhomme, poste 417 : M. Sangnier).

## La vie universitaire

### Vacance d'emplois (J.O. du 5 octobre 1974)

Un arrêté en date du 18 septembre 1974 a déclaré vacants les emplois de professeur titulaire des universités, ci-dessous désignés, appartenant aux disciplines pharmaceutiques suivantes à compter du 1<sup>er</sup> octobre 1974 :  
Chimie organique : Tours.  
Pharmacodynamie : Poitiers.

Ce même arrêté a également déclaré vacants les emplois de professeur titulaire des universités, ci-dessous désignés, appartenant aux disciplines scientifiques suivantes à compter du 1<sup>er</sup> octobre 1974 :

Chimie : Paris-XI (Orsay).

Biologie végétale : Nantes.

Un délai de vingt jours au moins à dater de la publication du présent avis au *Journal officiel* est accordé aux candidats pour faire valoir leurs titres.

Les dossiers de candidature, établis en double exemplaire, devront être adressés directement au secrétariat d'État aux universités (direction des enseignements, de la recherche et des personnels, bureau D.E.R.P. 25).

Un arrêté en date du 24 septembre 1974 a déclaré vacants :

Un emploi de professeur titulaire de biochimie à l'université de Limoges (discipline pharmaceutique) à compter du 1<sup>er</sup> octobre 1974.

Un emploi de professeur titulaire de chimie moléculaire (discipline scientifique) à l'université de Grenoble-I à compter du 1<sup>er</sup> octobre 1974.

Un délai de vingt jours au moins à dater de la publication du présent avis au *Journal officiel* est accordé aux candidats pour faire valoir leurs titres.

Les dossiers de candidature, établis en double exemplaire, devront être adressés directement au secrétariat d'État aux universités (direction des enseignements, de la recherche et des personnels, bureau D.E.R.P. 25).

## Nominations

Par décret en date du 25 septembre 1974 :  
M. Jean-Louis Thomas, professeur sans chaire à l'université de Clermont-Ferrand, est nommé professeur titulaire des universités à compter du 1<sup>er</sup> octobre 1974.  
Par décret du Président de la République en date du 25 septembre 1974, le titre de professeur honoraire des universités est conféré à MM. Ernest Kahane et Pierre Vieles, anciens professeurs admis à la retraite.

Par décret en date du 1<sup>er</sup> octobre 1974 :  
M. Roger Bouaziz, professeur sans chaire à l'université de Rouen, est nommé professeur titulaire des universités à compter du 1<sup>er</sup> octobre 1974.

## **Informations S.C.F.**

### **44 Réunions**

Séminaire de la S.C.F. du jeudi 21 novembre 1974,  
à Paris

Division de chimie organique : Réunion du Groupe  
de photochimie du 23 novembre 1974, à Paris

### **45 Communiqués**

Division de chimie analytique : Groupe d'étude de la  
chromatographie. Groupe de thermodynamique  
expérimentale. Journées d'électrochimie 1975

Division de chimie organique : Groupe de chimie  
hétérocyclique. Groupe de photochimie

Division de l'enseignement de la chimie :  
XIV<sup>e</sup> Rencontre des enseignants de chimie du  
1<sup>er</sup> cycle

### **46 Nouveaux Membres**

### **47 Nécrologie**

### **47 Compte rendu des séances des Sections régionales**

### **50 Demandes et offres diverses**

### **51 Sommaires des fascicules de septembre-octobre 1974 du B.S.C.F.**



## Réunions

### Séminaires de la Société Chimique de France

Séminaire du jeudi 21 novembre 1974

Les séminaires de la S.C.F., organisés par la Division de chimie organique, auront lieu à 14 h 30, à l'E.N.S.C.P. (Amphithéâtre A), 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris (5<sup>e</sup>).

Le 21 novembre la conférence suivante sera présentée :

*Acide et bases durs et mous : approche théorique et applications récentes,*

par Nguyen Trong Anh (Laboratoire de chimie théorique, Université Paris-Sud) et Jacqueline Seyden-Penne (Groupe n° 12, C.N.R.S., Thiais).

Un résumé des conférences sera distribué aux auditeurs en début de séance.

## Division de chimie organique

### Groupe de photochimie

Réunion du 23 novembre 1974

La réunion aura lieu à partir de 9 heures à l'École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris 5<sup>e</sup> (nouveau bâtiment, escalier N). Le programme est le suivant :

9 heures, Dr J. Lugtenburg (Leyde) :

*Vision, some photochemical and conformational aspects.*

10 h 30, M. L. Viriot, C. Carré et P. Caubère (Nancy) :

*Photochimie de benzocyclobuténols et benzocyclénones.*

11 heures, Informations par J. Jousset-Dubien sur les projets du C.N.R.S. concernant la photoénergétique.

11 h 30, M. Nastasi, R. W. Yip et A. G. Szabo (Ottawa et Mulhouse) :

*Application de méthodes spectroscopiques et photophysiques à l'étude des complexes formés entre colorants acridiniques et acides nucléiques.*

11 h 50, J. C. Micheau, N. Paillous et A. Lattes (Toulouse) :

*Stéréosélectivité de la photoréduction de cyclohexanones.*

12 h 10, J. P. Blanchi et H. P. Trommsdorff (Grenoble) :

*Détermination expérimentale de la distribution électronique dans une série de cétones aromatiques à l'état excité.*

14 heures, Dr C. Gianotti (Gif-sur-Yvette) :

*Photoactivation de complexes d'intérêt biochimique.*

15 h 30, J. Faure, D. J. Lougnot et J. P. Fouassier (Mulhouse) :

*Étude en spectroscopie par laser « Picoseconde » de l'état excité du groupement carbonyle.*

15 h 50, C. Van Vooren et E. Van der Donck (Bruxelles) :

*Interactions entre dérivés aromatiques excités et le diméthylmercure.*

16 h 10, Pause.

16 h 30, E. Migirdicyan, A. Després, V. Lejeune et S. Leach (Orsay) :

*Photoénolisation des dérivés ortho-substitués du benzaldéhyde dispersés dans le durène monocristallin.*

16 h 50, J. Deson, L. Hellner, C. Lalo et C. Vermeil (Paris) :

*Comportement photophysique et photochimique de molécules isolées en matrices inertes (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, SO<sub>2</sub>).*

17 h 10, J. Blais et M. Gauthier (Orsay) :

*Mise en évidence, par une étude de luminescence, de la protonation de la tétraméthylparaphénylènediamine et de quelques autres amines aromatiques en solution dans des verres organiques à 77 K.*

### Résumés des communications

1. *Vision, some photochemical and conformational aspects,*

par J. Lugtenburg.

Vision is a fundamental process in life, where information received from the outside world via light is translated into information in the brain.

The photochemistry of rhodopsin in the retina plays an important role in this process. Rhodopsin is a protein that contains 11 *cis* retinal as prosthetic group. Upon irradiation rhodopsin is converted via many intermediates into free opsin and all *trans* retinal. Only the formation of the first intermediate is effected by light, the other intermediates being the results of thermal reactions. Opsin can combine with 11 *cis* retinal to form rhodopsin restarting the cycle (all *trans* retinal is enzymatically converted into 11 *cis* retinal). It is commonly accepted that the photoreaction is a *cis-trans* isomerization. There is enough evidence however to challenge this view. Many aspects of the photochemistry of rhodopsin will be discussed.

(*Gorlaeus laboratoria der rijksuniversiteit te leiden sub-faculteit-Scheikunde*).

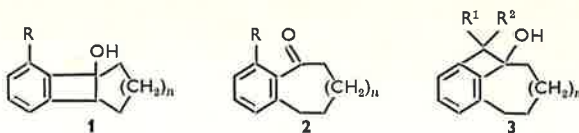
2. *Photochimie de benzocyclobuténols et benzocyclénones,*

par M. L. Viriot, C. Carré et P. Caubère.

Les auteurs envisageront :

la conversion de benzocyclobuténols 1 (R = H, n = 2,3) en benzocyclénones 2 (R = H, n = 2,3) ;

l'influence de la nature de R et de la taille du cycle sur la photocyclisation des cétones 2 en benzocyclobuténols 1 et/ou 3.



(Laboratoire de chimie organique I, Université de Nancy I, C.O. 140, 54037 Nancy Cedex).

3. *Application de méthodes spectroscopiques et photophysiques à l'étude des complexes formés entre colorants acridiniques et acides nucléiques,*

par M. Nastasi, R. W. Yip et A. G. Szabo.

Une nouvelle approche de l'étude des complexes, que forment les dérivés de l'acridine avec les acides nucléiques, est décrite. Elle est basée sur le modèle de l'interaction excitonique entre chromophores voisins dans l'espace. Un dédoublement de la bande d'absorption ultraviolette du colorant acridinique, causé par sa complexation aux acides nucléiques, a été ainsi observée. Le phénomène est attribué à l'intercalation du colorant entre deux paires de bases de l'acide nucléique, rendant ainsi possible une interaction excitonique entre l'état <sup>1</sup>S<sub>2</sub> du colorant et l'état <sup>1</sup>S<sub>1</sub> des bases du polynucléotide qui lui sont proches dans le site de complexation. Cette interprétation est corroborée par des expériences de désactivation de la fluorescence du colorant complexé. A des dédoublements importants de la bande d'absorption correspondent des constantes de désactivation faibles, traduisant une accessibilité stérique réduite du colorant complexé par l'agent désactivant.

(Conseil National de Recherches du Canada ; Division chimie, Ottawa, Ontario K1A 0R6 Canada).

(École Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred-Werner, 68093 Mulhouse Cedex).

4. *Stéréosélectivité de la photoréduction de cyclohexanones,*

par J. C. Micheau, Mme N. Paillous et A. Lattes.

Dans les hydrocarbures ou les alcools, les cyclohexanones non substituées en α sont photoréduites et conduisent généralement aux cyclohexanols diastéréoisomères correspondants. Dans les éthers on isole également des photoadduits.

La stéréosélectivité de photoréduction dépend étroitement des conditions expérimentales. En particulier dans le cas de la réduction de la triméthyl-3,3,5 cyclohexanone par le propanol-2 le rapport d'alcool axial/équatorial varie avec le rapport molaire [cyclohexanone]/[photoréducteur], avec l'intensité lumineuse incidente, et avec l'addition de pièges à radicaux (disulfure de phényle, hexène-1).

Il semble que l'information stéréochimique soit déjà en partie déterminée au niveau de l'étape radicalaire du processus photochimique. Nos résultats peuvent s'interpréter par l'intervention d'un radical hydroxycyclohexyle : soit strictement plan et solvato, soit pyramidal. L'étude de la cinétique compétitive entre l'abstraction d'hydrogène et l'épimérisation permet de choisir entre ces deux hypothèses.

(Laboratoire des composés azotés polyfonctionnels, Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex).

5. *Détermination expérimentale de la distribution électronique dans une série de cétones aromatiques à l'état excité,*

par J.-P. Blanchi et H. P. Trommsdorff.

L'application d'un champ électrique sur un monocristal dopé par des traces de cétones aromatiques permet d'enregistrer un déplacement des raies d'absorption et d'émission du spectre électronique du soluté. Cette technique, l'effet Stark, permet de mesurer la variation du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité des cétones aromatiques en solution dans la matrice solide. Le type de cristal dopé utilisé permet de connaître le signe exact de Δμ. Il est donc possible de vérifier, par l'expérience, le bien-fondé d'une corrélation précédemment obtenue entre la réactivité de photoréduction et la distribution électronique calculée des cétones à l'état excité.

(Laboratoire de spectrométrie physique, B.P. 53, 38041 Grenoble Cedex).

6. *Étude en spectroscopie par laser « picoseconde » de l'état excité du groupement carbonyle,*

par J. Faure, D. J. Lougnot et J. P. Fouassier.

Dans les réactions photochimiques du type Norrish II, l'état excité du groupement CO est supposé être un triplet dont la durée de vie a été estimée à quelques nanosecondes à partir de mesures du type Stern-Volmer. En utilisant un laser à rubis à modes bloqués, muni d'un doubleur de fréquence, nous avons pu faire une mesure directe de la durée de vie dans le cas de la valérophénone et de la polyvinylphénylécétone. Par ailleurs, le coefficient d'extinction de la transition triplet-triplet ainsi que la constante de passage intersystème ont pu être évalués.

En utilisant divers solvants, on a cherché à mettre en évidence le rôle de la viscosité.

Les résultats obtenus seront discutés dans le cadre d'observations faites sur la photodégradation de la polyvinylphénylécétone.

(École Supérieure de Chimie de Mulhouse, Laboratoire de photochimie générale, 3, rue Alfred-Werner, 68093 Mulhouse Cedex).



7. *Interactions entre dérivés aromatiques excités et le diméthylmercure,*

par C. Van Vooren et E. Van der Donck.

L'étude du système « 3,4-benzophénanthrène-DMM » a permis par des mesures de rendement quantique de phosphorescence, d'absorption  $S_0 \rightarrow T_1$ , de photolyse éclair et d'inhibition de la phosphorescence par l'oxygène, de montrer l'influence très marquée de l'atome lourd sur la constante de désactivation radiative de l'état triplet de l'aromatique. On constate que la durée de vie de l'état triplet ne subit qu'une modification très faible par rapport à celle constatée au niveau de  $k_p$ .

La présence inattendue de radicaux cations dans les systèmes « Aromatiques-DMM » a fait l'objet d'une série d'observations récentes qui seront discutées.

(Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences, Service de chimie organique, 50, avenue F.-D.-Roosevelt, 1050 Bruxelles).

8. *Photoénolisation des dérivés ortho-substitués du benzaldéhyde dispersés dans le durène monocristallin,*

par E. Migirdicyan, A. Despres, V. Lejeune et S. Leach.

La photoénolisation en phase solide du 2,4,5-triméthylbenzaldéhyde et des 2,4- et 2,5-diméthylbenzaldéhydes dans le durène monocristallin a été étudiée en fonction de l'intensité du rayonnement et de la température. Nos résultats montrent que la photoénolisation de ces composés est un processus monophotonique. Les diagrammes d'Arrhénius établis pour les trois solutés se composent de deux droites de pentes différentes, le changement de pente se manifestant dans un domaine étroit de température. On discutera les divers processus dépendant de la température pouvant intervenir dans la réaction de photoénolisation de ces composés en phase monocristalline.

Le caractère non résolu de l'absorption bien polarisée du photoénol dans un monocristal de durène à 10 K indiquerait que le premier état excité singulet est dissociatif. En conséquence, nous pensons que le photoénol est initialement formé dans son état triplet.

(Laboratoire de photophysique moléculaire du C.N.R.S., Université de Paris-Sud, Bâtiment 213, 91405 Orsay).

9. *Comportement photophysique et photochimique de molécules isolées en matrices inertes ( $C_6H_6$ ,  $SO_2$ ),*

par J. Deson, L. Hellner, C. Lalo et C. Vermeil.

$C_6H_6$  et  $SO_2$  dilués dans des matrices inertes ( $N_{22}A$ ) à une concentration de 3% ont été irradiés à 123,6, 147 et 206,2 nm à une température voisine de 4 K; on observe que les mécanismes de dissipation de l'énergie favorisent, en matrice, l'émission de la phosphorescence  $T_1 - S_0$  accompagnée, dans le cas du benzène, de la fluorescence  $S_1 - S_0$ . Lors du réchauffement ( $T < 40K$ ) des thermoluminescences sont observées dont l'origine sera discutée.

(Équipe de recherche n° 57, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris).

10. *Mise en évidence, par une étude de luminescence, de la protonation de la tétraméthylparaphénylènediamine et de quelques autres amines aromatiques en solution dans des verres organiques à 77 K,*

par J. Blais et M. Gauthier.

La luminescence de la tétraméthylparaphénylènediamine (TMPD) en solution dans des verres organiques à 77 K a été étudiée en détail. Des effets importants de la longueur d'onde d'excitation, de la concentration du soluté et de la nature du solvant sur les spectres d'émission ont été observés. Nous avons ainsi mis en évidence, en plus de la luminescence normale (fluorescence  $\lambda_{max}$  385 nm et phosphorescence  $\lambda_{max}$  470 nm) une luminescence nouvelle qui comprend une fluorescence et une phosphorescence dont les maxima sont situés respectivement à 350 et à 430 nm dans l'éthanol. Cette nouvelle émission a pu être attribuée à la présence d'une forme protonée du soluté,  $TMPDH^+$ , en équilibre à l'état fondamental avec la forme neutre.  $TMPDH^+$  tend à se dissocier à l'état excité, ce qui entraîne de nombreuses anomalies de la luminescence propre de la TMPD.

Des observations analogues ont été faites pour une série d'amines aromatiques et permettent d'apporter des informations sur les équilibres acido-basiques de ces molécules à l'état fondamental et à l'état excité.

(Université de Paris VI, Laboratoire de chimie physique, Bâtiment 350, avenue Jean-Perrin, 91405 Orsay).

## Communiqués

### Division de chimie analytique

#### Groupe d'étude de la chromatographie

Dans le cadre de la Division de chimie analytique, le Groupe d'étude de la chromatographie organise les jeudi 24 et vendredi 25 avril 1975, des Journées de chromatographie en phase liquide.

Les thèmes suivants ont été retenus :

- Chromatographie et analyse fonctionnelle.
- Chromatographie d'affinité.
- Nouveaux supports chromatographiques à structure définie

(chromatographie sous haute pression exceptée).

D. Chromatographie à haute performance (moyenne et haute pression). Une séance réservée à la présentation de communications portant sur d'autres sujets de chromatographie en phase liquide est également prévue.

Les personnes désirant présenter des communications correspondant aux thèmes retenus ou pour la séance de communications libres sont priées de faire parvenir rapidement et au plus tard le 15 janvier 1975, à l'un des Animateurs du Groupe (M. Munier R. L., Institut Pasteur, 28, rue du Docteur-Roux, 75015 Paris; Mlle Laroche C., Laboratoire Central de la Préfecture de Police, 39 bis, rue de Dantzig, 75015 Paris), le titre et le résumé (moins de 15 lignes dactylographiées) de la communication proposée.

### Groupe de thermodynamique expérimentale

#### Journées d'Odeillo : 25 et 26 avril 1975

Ces journées, organisées en liaison avec la Société des Hautes Températures et des Réfractaires et le Laboratoire des Réfractaires, auront pour thème principal :

*Étude des propriétés physicochimiques à haute température ( $T \geq 1400^\circ C$ ), aspects expérimentaux.*

Cette réunion se tiendra au Groupe des laboratoires du Centre National de la Recherche Scientifique à Font-Romeu-Odeillo (Pyrénées-Orientales). Elle est organisée par le Laboratoire des ultra-réfractaires du C.N.R.S.

Les sujets retenus par les organisateurs sont les suivants :

- Propriétés physicochimiques et diagramme de phase. (L'accent sera mis sur l'apport de la thermodynamique dans ce type de problème.)
- Études et applications de la spectrométrie de masse en thermodynamique chimique.
- Interactions gaz/produits fondus et corrélations état solide/état liquide.
- Examen des propriétés de transport dans les solides et les produits fondus.

La limite à 1400 °C a été décidée, en accord avec les organisateurs de la réunion commune A.F.C.A.T.-G.T.E. de Grenoble (23/24 mai 1975) de façon à spécialiser les journées d'Odeillo dans le domaine des hautes températures.

Si un nombre suffisant de personnes intéressées le désire, une table ronde informelle, consacrée aux problèmes liés aux développements de la calorimétrie à très haute température, au-dessus de 1500 °C sera organisée avec la collaboration scientifique de l'Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique (A.F.C.A.T.).

Les personnes désirant participer à cette réunion, sont priées d'écrire pour toute demande de renseignements complémentaires à : M. Jean-Pierre Coutures, Laboratoire des ultra-réfractaires, C.N.R.S., B.P. n° 5, 66120 Odeillo-Font-Romeu. Téléphone : (69) 30.10.24, poste 221.

Les auteurs et participants recevront début janvier 1975, des renseignements supplémentaires tels que : possibilités d'accès à Odeillo, possibilités hôtelières...

### Journées d'électrochimie 1975

Les Journées d'électrochimie 1975 se tiendront à Rouen du 8 au 10 avril sous l'égide de la Société Chimique de France, de la Section Française de la Société Internationale d'Électrochimie et de la Société des Électriciens et Électroniciens.

Le comité d'organisation a retenu les cinq thèmes suivants :

- Électrochimie du solide,
- Membranes,
- Électrochimie organique,
- Bioélectrochimie,
- Électrocatalyse.

Chacun de ces thèmes fera en principe l'objet d'une conférence plénière (40 mn + 20 mn de discussion) et de communications (15 mn + 5 mn de discussion).

Toutefois, à la suite d'une suggestion de notre collègue G. Cauquis, nous proposons que quelques communications soient présentées sous forme de « Poster session ». Cette formule originale permettrait sans doute de donner à nos journées un regain d'intérêt et nous espérons que des volontaires se manifesteront en nombre suffisant pour y prendre part.

L'après-midi du 9 avril sera consacrée à une excursion en Normandie. Une contribution de 100 F sera demandée à chaque participant.

Nous vous demandons de bien vouloir nous retourner avant le 1<sup>er</sup> janvier 1975 le questionnaire joint (page 55). Un formulaire d'inscription définitive, comportant en particulier votre fiche de réservation d'hôtel et le programme complet des journées, vous parviendra en février prochain.

Toute correspondance concernant les journées d'électrochimie 1975 doit être adressée à M. Caullet, Journées d'électrochimie 1975, I.U.T., B.P. n° 47, 76130 Mont-Saint-Aignan.

## Division de chimie organique

### Groupe de chimie hétérocyclique

Un Groupe de chimie hétérocyclique est en voie de constitution. Une première réunion avec 8 conférences plénières aura lieu les 30 et 31 janvier 1975 à Pau. Les temps de discussion seront suffisamment importants pour permettre aux participants de présenter de brèves interventions sur les thèmes retenus.

Pour tous renseignements, prenez contact avec R. Jacquier, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Bataillon, 34060 Montpellier Cedex.

### Groupe de photochimie

Le Groupe s'est réuni le 11 mai 1974 à l'École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris.

Deux conférences ont été présentées par :

R. Beugelmans (Gif-sur-Yvette) : *Résultats récents sur la photochimie des diènes et systèmes apparentés*,  
et J. Jousot-Dubien (Bordeaux) : *Photochimie des colorants thiaziniques en milieu aqueux*.

Les travaux suivants ont fait l'objet de communications par :

J. Faure et J. Schultz : *Étude du comportement adiabatique des halogènes à l'état gazeux excités par photolyse éclair. Mise en évidence et étude cinétique des états chauds*.

En phase gaz, l'excitation adiabatique des halogènes permet, après désactivation de l'état électronique excité, d'obtenir une distribution des populations des états vibrationnels de l'état fondamental très différente de l'équilibre thermodynamique, qui peut être observée pendant plusieurs millisecondes.

Ce phénomène bien connu, n'a pratiquement pas été étudié jusqu'ici simultanément sous les deux aspects : cinétique et spectroscopique. On montrera les particularités de tels systèmes dont l'étude peut constituer une approche de la réactivité des états chauds. (École Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred-Werner, 68093 Mulhouse Cedex).

H. Bouas-Laurent, R. Lapouyade et A. Nourmamode : *Les deux photodimères du naphtacène*.

La photodimérisation du naphtacène était encore assez mal connue en raison des difficultés expérimentales. Nous avons isolé pour la première fois un deuxième photodimère. La structure des deux photodimères a été établie. Bien que l'on n'ait pas mis en évidence jusqu'ici d'excimère fluorescent, nous postulons l'existence d'un excimère commun apte à donner naissance aux deux dimères. (Université de Bordeaux I, Laboratoire de chimie organique, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).

R. Lapouyade, A. Castellan et H. Bouas-Laurent : *Photocycloaddition (2 + 2) en série phénanthrénique ; facteurs d'orientation de la stéréochimie*.

Le phénanthrène est le seul des quatre hydrocarbures benzéniques comprenant jusqu'à trois noyaux condensés dont on n'a pu déceler l'excimère. De plus, son premier état excité singulet n'est pas désactivé par concentration.

En accord avec ces observations, le phénanthrène ne se photodimérise pas mais il forme néanmoins divers photoadduits avec certaines oléfines.

Nous avons montré que l'introduction d'un groupe polaire comme CN en 9 paraît nécessaire à la photocycloaddition entre dérivés phénanthréniques et oriente l'addition des oléfines.

L'interaction dipôle-dipôle contrôle l'orientation (tête à tête ou tête à queue) des cycloadditions cyano-9 phénanthrène-oléfines et cyano-9 phénanthrène-X-9 phénanthrène (X = H, CN, OMe). Dans ce dernier cas, la position en *syn* des noyaux aromatiques paraît en faveur du passage par un excimère.

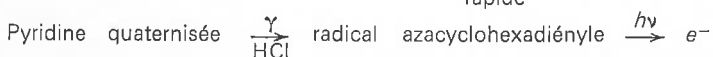
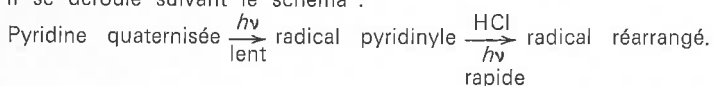
(Université de Bordeaux I, Laboratoire de chimie organique, 351, cours de la Libération, 33405 Talence).

F. Gans, E. Michel, C. Troyanowsky et P. Valat (Paris) : *Un type nouveau de réactions photochimiques : la photodestruction multiphotonique par irradiation polychromatique*.

C. Chachaty, J. R. Roufard-Haret, A. Lablache-Combière, H. Offenberger et J. P. Quaegebeur : *Photoréarrangement des radicaux azacyclohexadiényle et pyridinyle en matrice HCl*.

Le photoréarrangement de radicaux azacyclohexadiényles provenant de la pyridine, de certains de ses dérivés deutériés, de la polyvinyl-2 pyridine et de la polyvinyl-4 pyridine en matrice HCl a été étudié.

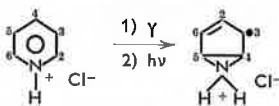
Il se déroule suivant le schéma :



+ substance diamagnétique.



La structure du radical obtenu ainsi à partir de la pyridine est :



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

B. Amand : *Rendements quantiques de transition intersystème de composés aromatiques en solution*.

Nous avons déterminé les rendements quantiques  $\phi_i$  de formation de l'état triplet d'une vingtaine de composés aromatiques dans le cyclohexane et le benzène, par une technique de spectroscopie par éclair laser. Nous exposerons le principe de notre méthode et ses conditions d'application.

(Laboratoire de chimie physique, Paris VI, Bâtiment 350, avenue Jean-Perrin, 91 Orsay).

E. Amouyal : *Étude de la photoréduction de la duroquinone en solution par photolyse éclair*.

Nous avons étudié la photoréduction de la duroquinone à l'état triplet par différents solvants (cyclohexane, éthanol, acétonitrile) et différents solutés (durohydroquinone, triéthylaniline, diéthylaniline). Les conditions qui conduisent à une photoréduction par transfert d'hydrogène ou transfert d'électron seront précisées.

(Laboratoire de chimie physique, Paris VI, Bâtiment 350, avenue Jean-Perrin, 91 Orsay).

La prochaine réunion du Groupe de photochimie aura lieu le samedi 23 novembre à partir de 9 heures à l'École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris. S'adresser à P. Courtot, Université de Bretagne-Occidentale, Laboratoire de photochimie organique, 6, avenue Le Gorgeu, 29283 Brest Cedex, Tél. (98) 80.16.94 pour renseignements complémentaires.

## Division de l'enseignement de la chimie

### XIV<sup>e</sup> Rencontre des enseignants de chimie du 1<sup>er</sup> cycle

La XIV<sup>e</sup> rencontre des enseignants de chimie du premier cycle aura lieu les 24, 25 et 26 mars 1975 au Centre Universitaire de Perpignan. Des renseignements complémentaires seront donnés ultérieurement.

### Nouveaux membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

Mlle Barre Françoise (MM. Maréchal et Caullet).  
MM. Ben Mhenni Moktar (MM. Rumpf et Blouri).  
Berlan Jacques, assistant (M. Chodkiewicz et Mlle Capmau).  
Bernardini Antoine-François, assistant (MM. Daunis et Viallefont).  
Billiau Maurice (MM. Michel et Pannetier).  
Bodroux Jean-Marcel (MM. Blanchard et Maissant).  
Chassaing Gérard, docteur spécialité (MM. Cazaux et Maroni).  
Colin Jean-Louis (MM. Faucher et Pinart).  
Daoud Abdelaziz (Mme Thier et M. Perret).  
Decormeille André (MM. Mallet et Queguiner).  
Enger Alain (MM. Arnould et Muzart).  
Feurer Bernard, ingénieur (MM. Lenzi et Gourdenne).  
Mme Garcia Marie-José (MM. Bouchoule et Doré).  
Mlle Gary Anne-Marie, attachée de recherches C.N.R.S. (MM. Schwing et Lagrange).  
MM. Gougeon Émile, ingénieur C.N.A.M. (MM. Collignon et Queguiner).  
Guidoin Robert (MM. Martin et Rabiller).  
Jelenc René (MM. Bouchoule et Doré).  
Mme Le Floch Françoise (MM. Guerschais et Sala-Pala).  
MM. Leger Louis, docteur spécialité (MM. Thuillier et Saquet).  
Lemoine Guy, ingénieur de recherches (MM. Michel et Pannetier).  
Mlle Lesenne Christine, assistant (MM. Bertrand et Brunet).  
MM. Mexmain Jacques, maître de conférences (M. Billy et Mlle Giraud).  
Oro Luis Antonio, professeur assistant (MM. Michel et Pannetier).  
Pollet Patrick, ingénieur chimiste (M. et Mme Galin).  
Plusquellec Daniel, assistant à l'E.N.S.C.R. (MM. Kerfanto et Venien).  
Poupelin Jean-Pierre, pharmacien (MM. Saint-Ruf-Perche et Lobert).  
Rousselle Dominique, chimiste (MM. Gilbert et Battesti).  
Sabatier René, maître assistant (Cousseins et Vedrive).  
Samanos Jacques, ingénieur (MM. Teichner et Pajonk).  
Vacogne Dominique, ingénieur (MM. Liébert et Strzelecki).

## Nécrologie

MM. Paul Fleury, Membre de l'Académie de Médecine, Membre depuis 1918, Albert Kirrmann, Président d'honneur de la S.C.F., Membre depuis 1926, (Une notice nécrologique paraîtra dans le B.S.C.F.) Abbé Jules Lamure, Membre depuis 1935.

## Compte rendu des séances des sections régionales

### Section de Montpellier

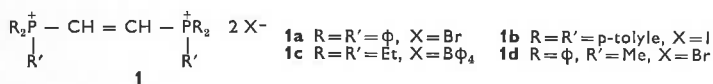
Réunion du vendredi 15 février 1974

Président : M. Corriu.

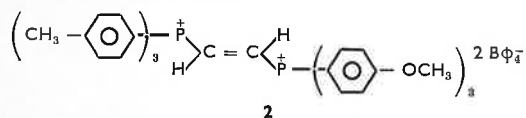
Au cours de cette séance, les communications suivantes ont été présentées :

*Synthèse et détermination de structure des sels de vinylène-1,2 bisphosphoniums,*  
par MM. H. Christol, H. J. Cristau et J. P. Joubert.

La réaction des phosphines tertiaires avec les agents acylants dérivés de l'acide acétique constitue une voie inédite pour la synthèse quantitative des sels de vinylène-1,2 bisphosphoniums 1.



La structure de ces disels a été déterminée essentiellement par voie chimique sur l'exemple de 1a : décomposition caractéristique par hydrolyse basique, hydrogénation en éthylène-1,2 bisphosphoniums, synthèse univoque à partir du dibromo-1,2 éthylène et utilisation de la réaction de formation pour synthétiser un composé connu. Leur stéréochimie E a été élucidée par détermination de la constante de couplage  $^3J_{P-H}$ , inférieure à 25 hertz, dans le cas du sel mixte 2 obtenu par réaction croisée dans des conditions identiques à la synthèse des sels 1.



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

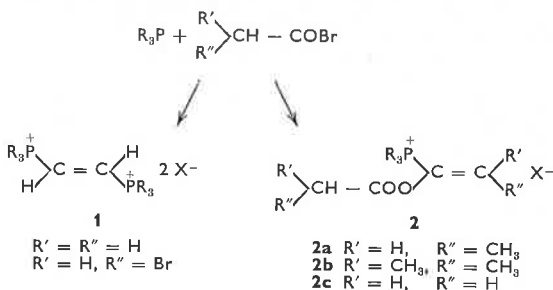
*Préparation et isomérisation d' $\alpha$ -aminonitriles dérivant de la t-butyl-4 cyclohexanone,*  
par MM. P. Dessapt, J.-M. Kamenka, A. Malaval et P. Geneste.

La réaction à chaud entre une molécule de cyano-1 t-butyl-4 cyclohexanol acétylé et 2 molécules de pipéridine fournit avec un bon rendement les deux isomères de la (cyano-1 t-butyl-4 cyclohexyl) pipéridine dans des proportions constantes, quelle que soit la stéréochimie de l'acétate de départ. L'étude de cette synthèse par chromatographie gazeuse montre qu'il s'agit de deux réactions consécutives dont le produit intermédiaire est très vraisemblablement une cyanhydrine; il se forme en outre de l'acétylpipéridine qui semble constituer le solvant, préparé *in situ*, de la deuxième réaction. Ceci paraît prouvé par le fait que l'un ou l'autre des deux cyano-1 t-butyl-4 cyclohexanol, non acétylé, en présence de l'acétylpipéridine et d'une seule molécule de pipéridine, dans les mêmes conditions que précédemment, fournit les mêmes aminonitriles dans les mêmes proportions. L'obtention de deux isomères des aminonitriles dans des proportions constantes, quelle que soit la stéréochimie des produits de départ, semble due à une isomérisation d'origine thermique. L'étude R.M.N. en tube scellé, et dans un large domaine de température, de l'aminonitrile le plus stable thermodynamiquement (CN axial), démontre qu'entre 80 et 200 °C, dans l'acétylpipéridine, les deux isomères sont présents en proportions sensiblement constantes.

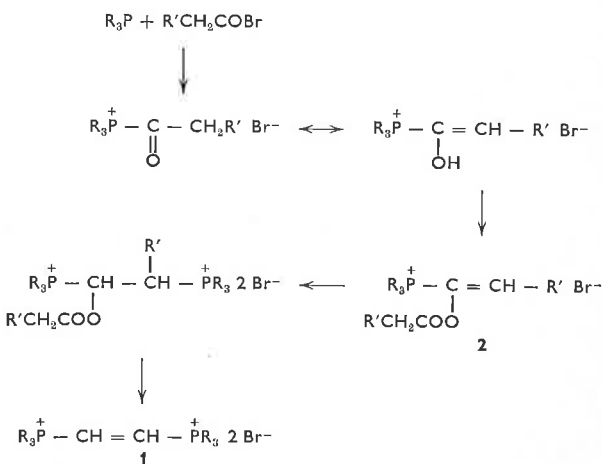
La réaction à partir des acétates pourrait donc comporter trois phases : aminolyse de l'ester, substitution du groupe hydroxyle par l'amine en présence du solvant formé dans la première étape, isomérisation thermique de l'aminonitrile final.  
(Laboratoire de chimie organique physique appliquée, associé au C.N.R.S., École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier Cedex).

*Limitations et mécanisme de la réaction des agents acylants avec les phosphines tertiaires,*  
par MM. H. Christol, H. J. Cristau et J. P. Joubert.

Suivant la nature de l'agent acylant cette réaction conduit à deux types de sels de vinylphosphoniums substitués :



Ces résultats peuvent être expliqués par un mécanisme unique, qui a pu être confirmé par ailleurs et dont en particulier les sels d'éthynylphosphoniums sont exclus :

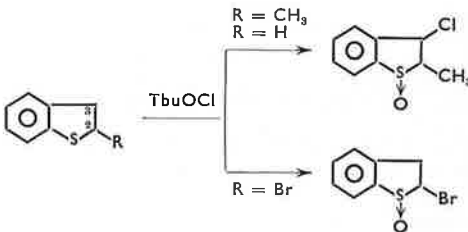


(Laboratoire de chimie organique E.N.S.C.M., 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier Cedex).

*Action de l'hypochlorite de tertibutyle sur le benzo[b]thiophène et ses dérivés,*  
par MM. Grimaud, S. N. Ung et P. Geneste.

L'utilisation de l'hypochlorite de tertibutyle en tant qu'agent oxydant au niveau de l'atome de soufre de composés dérivés du benzothio-phène s'est révélée intéressante. Ce réactif, dans certains cas, agit aussi en tant qu'agent de chloration regio-sélectif permettant d'obtenir le sulfoxyde  $\beta$ -chloré.

C'est ainsi que dans le cas de dérivés monosubstitués en position 2 sur l'hétérocycle, suivant la nature de la substitution on isole le produit d'oxydation simple ou le sulfoxyde correspondant chloré en 3.



Pour les dérivés substitués en 3 l'hypochlorite de tertibutyle se comporte uniquement comme agent oxydant. L'ensemble des résultats observés a pu être interprété dans le cadre général de la réactivité du cycle benzothiophénique vis-à-vis de réactifs électrophiles. La généralisation de cette réaction permettant l'obtention de sulfoxydes  $\beta$ -halogénés en série benzothiophénique est en cours d'étude au laboratoire.

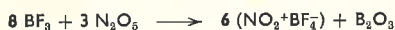
(Laboratoire de chimie organique physique appliquée, associé au C.N.R.S., École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier Cedex).

*Interaction trifluorure de bore pentoxyde de diazote,*  
par MM. J. F. Herzog et G. Mascherpa.

La réaction de  $N_2O_5$  sur  $BF_3$  est controversée; pour certains auteurs (1, 2) il se forme le composé d'addition  $BF_3 \cdot N_2O_5$  probablement



(NO<sup>+</sup>)(F<sub>3</sub>B NO<sup>-</sup>), pour d'autres (3, 4) il y aurait une réaction de double décomposition :



Nous avons repris l'étude de ce système dans le tétrachlorure de carbone et en l'absence de solvant. L'analyse du produit obtenu conduit toujours à un rapport BF<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 2, son examen par diffraction de rayons X sur poudre et spectroscopie de vibration permet de conclure à l'existence du seul composé 2 BF<sub>3</sub>.N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui s'écrirait (NO<sub>2</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub>(BF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sup>2-</sup>. Ceci est suggéré par la présence d'ions nitryle, l'absence des espèces BF<sub>4</sub><sup>-</sup> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la grande similitude du spectre de vibration de l'entité (BF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sup>2-</sup> avec (BF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH<sup>-</sup> mis en évidence au laboratoire dans le système BF<sub>3</sub> — HNO<sub>3</sub> (5). L'action équimoléculaire de l'eau sur 2 BF<sub>3</sub>.N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> s'écrirait :



Le spectre Raman du produit de la réaction est en parfait accord avec les résultats d'une étude antérieure de spectroscopie Raman quantitative du système BF<sub>3</sub> — HNO<sub>3</sub>, à la composition 50% en mole (5).

- (1) G. B. Bachman, J. L. Dever, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 5871
- (2) R. W. Sprague, A. B. Garrett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 1059
- (3) J. C. Evans, H. W. Rinn, S. J. Kuhn, G. A. Olah, *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 857.
- (4) A. B. Ray, *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 110.
- (5) R. Fourcade, G. Mascherpa, *Bull. Soc. Chim.*, 1972, 12, 4493. (*Laboratoire des acides minéraux, L.A. 79, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier.*)

*Hydrogénation et deutériation catalytiques de l'acétophénone,*  
par MM. Y. Lozano et P. Geneste.

L'étude du mécanisme d'hydrogénation et d'hydrogénolyse de l'acétophénone sur Pt/SiO<sub>2</sub> est effectuée sur les substrats deutériés : cétone trideutériée sur le méthyle, cétone pentadeutériée sur le phényle, alcool phényl-1 éthanol-αβd<sub>4</sub>. La reproductibilité des expériences reste compatible avec la précision des mesures de dosage isotopique. Les résultats obtenus à partir de l'analyse de la distribution isotopique effectuée sur la cétone de départ, la cétone, l'alcool et le carbure issu du milieu réactionnel permettent d'avancer l'interprétation suivante :

- le passage de la cétone à l'alcool ne fait pas intervenir la forme énol de la cétone;
- le passage de l'alcool au carbure, deuxième temps de la réaction d'hydrogénation, ne s'effectue pas par la déshydratation préalable de l'alcool.

Ces résultats sont confirmés par la deutériation de l'acétophénone-d<sub>1</sub>. Il n'apparaît pas de marque sur le substrat de deutériation. Par contre, on isole le phényl-1 éthanol uniquement deutérié au pied de l'hydroxyle et l'éthylbenzène α-d<sub>2</sub>.

(*Laboratoire de chimie organique physique appliquée, associé au C.N.R.S., École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier Cedex.*)

## Réunion du lundi 10 juin 1974

*Présidence:* M. Corriu.

Au cours de cette séance, les conférences suivantes seront présentées :

*Étude physico-chimique de quelques composés organominéraux complexes par les macrohétérobicycles,*  
par F. Schué (*Laboratoire chimie macromoléculaire, U.S.T.L.*)

*Transfert des charges et induction asymétrique,*  
par J. P. Guetté (*Collège de France*).

## Section de Mulhouse

### Séance du vendredi 4 janvier 1974

*Présidence:* M. Portes, *Président.*

Au cours de cette réunion les communications suivantes ont été présentées :

*Contribution à l'étude du mécanisme de formation des zéolites. Mise en évidence de complexes aluminosilicatés solubles,*  
par MM. J. L. Guth, P. Caullet \*, R. Wey.

La « cristallisation de gels aluminosilicatés » dans des milieux aqueux basiques est à la base de la préparation des zéolites. Le mécanisme de cette synthèse reste encore mal connu. Selon certains auteurs, la cristallisation se ferait au sein même du gel par restructuration

de ce dernier. Mais l'hypothèse la plus généralement admise fait intervenir une redissolution du gel, la cristallisation de la zéolite se faisant à partir des constituants passés en solution. La nature de ces constituants n'est pas connue.

Nous avons préparé des mélanges de solutions de silicate et d'aluminate de concentration et de pH comparables à ceux observés dans la phase aqueuse des gels au moment de leur cristallisation. Dans ces conditions, nous avons pu mettre en évidence par des mesures acidimétriques et conductimétriques la formation de complexes aluminosilicatés solubles. La composition de ces complexes exprimée en rapports molaires SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dépend du pH et des concentrations en anions silicates et aluminates dans les solutions de départ. Ces complexes sont probablement les précurseurs des zéolites.

(*Laboratoire de chimie minérale générale, École Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred-Werner, 68093 Mulhouse Cedex.*)

*Sur l'évolution de mélanges de sesquioxyde de fer et d'oxysels de sodium,*

par MM. M. Warnez \*, H. Kessler, A. Hatterer.

On examine diverses possibilités d'obtention de composés oxygénés de sodium et de fer III riches en métal alcalin (Na<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>r</sub>; x/y > 1) à partir de carbonate ou nitrate sodiques et de sesquioxyde de fer « réactif » bien caractérisé.

L'évolution des systèmes de composition variable est suivie par thermogravimétrie couplée à l'analyse thermique différentielle sous diverses atmosphères, entre 20 et 950 °C. Une enceinte avec gants permet la récupération des produits sensibles à l'air, caractérisés par radiocristallographie et analyse chimique.

Le carbonate en excès donne NaFeO<sub>2</sub>, tandis que le nitrate conduit en particulier à Na<sub>3</sub>FeO<sub>3</sub> par chauffage sous vide, ou à une oxydation du fer III lors de l'élimination trop lente des oxydes d'azote.

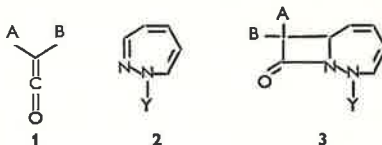
Quelques propriétés physiques de Na<sub>3</sub>FeO<sub>3</sub> et de Na<sub>4</sub>FeO<sub>4</sub> sont déterminées.

(*Laboratoire de chimie minérale appliquée, E.R.A. C.N.R.S. 117 « Alcalins et Dérivés », École Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred-Werner, 68093 Mulhouse Cedex.*)

*Synthèse d'aza-9 nonames par cycloaddition de cétènes sur des (1-H)-diazépines-1,2,*

par MM. J. P. Luttringer \* et J. Streith.

Un diagramme de rayons X montre que, dans les diazépines-1,2 **2**, la fonction imine n'est conjuguée ni avec la partie butadiénique, ni avec la seconde fonction azotée. On comprend dès lors que les cétènes **1** réagissent aisément sur les diazépines-1,2 **2** pour conduire à des azétidinones-2 bicycliques **3** avec de bons rendements. La stéréochimie des aza-9 nonames **3** est déterminée sans ambiguïté par R.M.N. en présence de complexes d'euporium. Le mécanisme de ce type de cycloaddition sera discuté.



(*Laboratoire de photochimie organique L.A. 135, École Supérieure de Chimie de Mulhouse, 68093 Mulhouse Cedex.*)

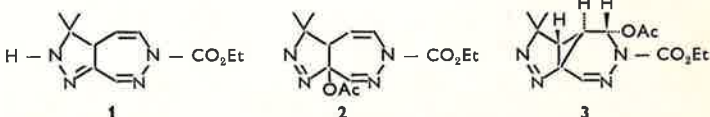
### Séance du vendredi 1<sup>er</sup> mars 1974

*Présidence:* M. Portes, *Président.*

Au cours de cette séance les communications suivantes ont été présentées :

*Oxydation « anormale » d'une pyrazoline-2 par le tétracétate de plomb,*  
par MM. G. Kiehl \* et J. Streith.

Dans le cadre de la synthèse d'homodiazépines, nous escomptions déplacer la double liaison Δ<sup>10</sup> du dérivé pyrazolinique **1** par action du tétracétate de plomb pour obtenir le dérivé acétoxylylé **2**. On obtient bien un composé acétoxylylé F = 129°, isomère de celui attendu, mais dont la structure présente un cycle à trois chaînons et un seul atome d'hydrogène vinylique.



Les paramètres spectroscopiques — I.R., U.V., R.M.N. <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C — ainsi qu'une analyse radiocristallographique démontrent que la structure du produit obtenu est celle indiquée par la formule **3**. La configuration en C — 5 démontre par ailleurs que la décomposition



du complexe plombique de 1 ne suit pas un mécanisme concerté. Nous postulons, comme intermédiaire, soit un cation soit un radical, délocalisé sur cinq atomes; l'acide acétique vient ensuite se fixer pour conduire au produit thermodynamique. (Laboratoire de chimie organique L.A. 135, École Supérieure de Chimie, 3, rue Alfred-Werner, 68093 Mulhouse).

*Mécanisme de formation de particules de noir de carbone lors de la décomposition thermique de benzène. Étude statistique, par MM. G. Prado et J. Lahaye.*

Lors de la décomposition thermique du benzène, du noir de carbone se forme suivant un mécanisme faisant intervenir intermédiairement la nucléation de gouttelettes liquides de macromolécules polynucléaires. Ces gouttelettes peuvent croître par dépôt à leur surface, de macromolécules formées dans la phase gazeuse, et par coalescence. Elles se transforment en particules solides par déshydrogénation et réarrangement.

L'application de techniques d'analyse statistique aux courbes de répartition en diamètre des particules permet d'obtenir des renseignements intéressants sur les mécanismes de nucléation et de croissance des gouttelettes liquides. En particulier, nous avons pu montrer que :

la nucléation se fait suivant une loi de distribution gaussienne en diamètre des particules;  
la distribution en diamètre résulte d'une distribution en nombre de noyaux et non d'une croissance aléatoire;  
chaque particule croît proportionnellement à son diamètre;  
des phénomènes de coalescence interviennent au cours de la croissance et ont pour effet de déformer les courbes de répartition en diamètre.

(Laboratoire du Centre de Recherches sur la physico-chimie des surfaces solides, 24, avenue du Président-Kennedy, 68200 Mulhouse).

## Section d'Orléans

Séance du lundi 28 janvier 1974

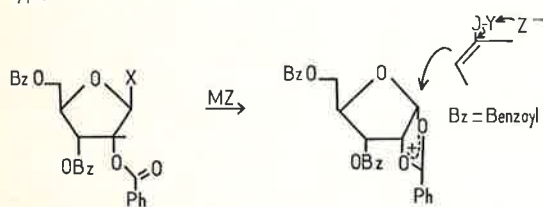
Présidence : M. G. Vuillard, Président.

Au cours de cette réunion, M. S. Hanessian a prononcé la conférence suivante :

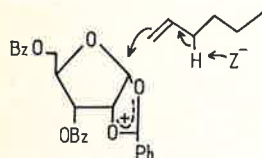
*Nouvelles méthodes de synthèse organique. Application aux C-nucléosides.*

Les méthodes d'accès aux C-glycosides sont limitées. Nous décrivons une nouvelle synthèse par action du malonate d'éthyle ou de dérivés sur divers halogénures de sucre. De tels composés se prêtent à une fonctionnalisation permettant la synthèse d'un large éventail de molécules du type C-nucléoside. L'intérêt des « shift reagents » et de la R.M.N. du carbone 13 pour les déterminations de structure est à souligner.

L'accès à certains C-glycosides a été obtenu par une réaction du type :



Cette réaction est étendue à des hydrocarbures insaturés type hexène, selon :



(Département de chimie organique, Université de Montréal, Montréal, Canada).

Séance du jeudi 14 mars 1974

Présidence : M. G. Vuillard, Président.

Au cours de cette réunion, M. A. Revcolevschi, a prononcé la conférence suivante :

*Méthodes d'élaboration et d'études des composés réfractaires.*

M. Revcolevschi montre d'abord comment il est possible d'atteindre de très hautes températures, en l'absence de toute contamination

par concentration du rayonnement d'arc au xénon. On passe en revue les applications à la fusion de zone, à la zone flottante, la solidification orientée d'un composite biphasé et la synthèse de mono et de bicristaux. Ensuite on voit appliquer au diffractomètre à rayons X, la même source de chauffage par rayonnement montée sur un ingénieux dispositif goniométrique.

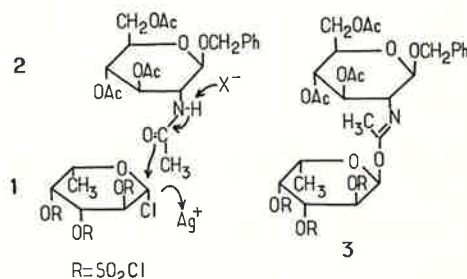
L'auteur montre ensuite les méthodes d'élaboration de matériaux nouveaux par hyper trempe. On découvre des voies d'accès inédites vers les phases amorphes ou les états hors d'équilibre. En particulier, il est possible de produire ainsi des verres à partir de constituants réfractaires qui offrent des perspectives inattendues à l'optique et à l'électronique.

La communication suivante a été présentée :

*Un nouveau type de participation intermoléculaire lors d'une réaction de Koenigs-Knorr, par MM. J. R. Pougny et P. Sinay.*

Il sera montré que le chlorure de tri-O-chlorosulfonyl-2,3,4 β-L-fucopyranosyle 1 réagit quantitativement dans les conditions de la réaction de Koenigs-Knorr, avec l'acétamido-2 tri-O-acétyl-3,4,6 désoxy-2 β-D-glucopyranoside de benzyle 2 pour donner l'acétimidate 3.

Les preuves de structure et la chimie de ce composé seront discutées. Ceci représente un nouveau type de participation intermoléculaire du groupement acétamide, qui pourrait être partiellement responsable des mauvais rendements parfois observés lors de réaction de Koenigs-Knorr avec des oses aminés.



(Laboratoire de biochimie structurale, U.E.R. de Sciences Fondamentales et Appliquées, 45045 Orléans Cedex).

## Section de Strasbourg

Réunion du vendredi 1<sup>er</sup> février 1974

Présidence : M. G. Ourisson.

Au cours de cette réunion M. A. Fischli a prononcé la conférence suivante :

*Synthèses des prostaglandines naturelles et d'analogues.*

Réunion du vendredi 8 février 1974

Présidence : M<sup>me</sup> M. Brini, Président.

Au cours de cette réunion M. Moriconi (Université de Fordham, New York) a prononcé une conférence intitulée :

*Uniparticulate cycloaddition reactions of chlorosulfonyl isocyanate.*

Réunion du vendredi 15 juin 1974

Présidence : M<sup>me</sup> M. Brini, Président.

Au cours de cette réunion les communications suivantes ont été présentées :

*Mise au point sur l'obtention de nitriles par action des amides sur les N-chlorosulfonylamides,*

par MM. H. Zantour, A. Pousse, M. Brini.

L'action de l'isocyanate de chlorosulfonyl sur les acides carboxyliques donne des N-chlorosulfonylamides.

Par action d'une amide carboxylique N,N-disubstituée on obtient des nitriles

Nous avons pu préciser le mécanisme de la réaction d'obtention des nitriles et montrer que certaines amides non carboxyliques donnent la même réaction.

(Laboratoire de synthèse organique).

*Transport de cations alcalins par les cryptates,*  
par M. J. M. Lehn et Mlle M. Kirch.

Les diaza-polyoxamacrobicycles complexent sélectivement les cations alcalins et alcalino-terreux, et forment des complexes d'inclusion, les cryptates. Les cryptates sont stables dans le méthanol et leur coefficient de partage phase organique/eau est en faveur de la phase organique.

Nous avons étudié le transport de cations alcalins à travers des membranes artificielles par l'intermédiaire des cryptates : Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> sont transportés d'une phase aqueuse à une autre, les deux phases étant séparées par une membrane liquide épaisse (chloroforme ou toluène contenant le ligand). Les vitesses et la sélectivité de transport dépendent des constantes de stabilité des complexes, de la cinétique de décomplexation, du pH des solutions aqueuses, de la température, de la liposolubilité du ligand et du complexe.

De tels modèles chimiques permettent une approche simple du mécanisme du transport par transporteur dans des systèmes biologiques plus complexes.

(Laboratoire de chimie organique physique).

*Synthèse et propriétés de quelques systèmes macropolycycliques,*  
par MM. J. M. Lehn et J. Simon.

Nous avons synthétisé plusieurs composés macropolycycliques susceptibles de former des complexes moléculaires d'inclusion avec des substrats de type benzénique ou naphthalénique.

Des études préliminaires, notamment à l'aide de « sondes fluorescentes », montrent clairement que différents types d'association moléculaire sont possibles.

(Laboratoire de chimie organique physique).

## Section de Toulouse

Réunion du vendredi 25 janvier 1974

Présidence : M. Laroche, *Président*.

Au cours de cette séance, trois exposés généraux sur la catalyse ont été présentés :

*La catalyse bifonctionnelle,*  
par M. M. Renard.

Entrevu dès 1925 par T. M. Lowry, les phénomènes de catalyse bifonctionnelle ont été très étudiés ces dernières années dans un grand nombre de domaines de la chimie organique ou biologique.

On peut citer :

la mutarotation des sucres ;  
l'isomérisation des cétones éthyléniques particulièrement de céto-3 stéroïdes ;  
les substitutions nucléophiles sur un cycle aromatique ;  
les synthèses peptidiques ;  
la catalyse enzymatique.

La catalyse bifonctionnelle, en dehors de son intérêt mécanistique peut apporter une aide importante dans les diminutions des énergies d'activation et constitue également un bon modèle pour la compréhension de la catalyse enzymatique.

(Laboratoire de chimie organique biologique de Clermont-Ferrand).

*De quelques concepts utiles en catalyse par complexes de coordination*  
par M. R. Poilblanc.

L'interprétation des mécanismes catalytiques homogènes est fondamentalement un problème cinétique. Mais, en catalyse par complexes de coordination, les réactions organométalliques classiques fournissent des modèles commodes des diverses étapes élémentaires des cycles catalytiques.

A ce titre, les remarques ou les règles empiriques (telles celles proposées par J. Halpern ou M. L. H. Green) qui permettent un classement systématique des réactions organométalliques sont des concepts assurément utiles.

Les notions de site, d'activation par coordination et d'addition oxydante associative ou dissociative (analogues à la chimisorption) jouent aussi un rôle heuristique important. Toutefois, il est salutaire d'examiner dans quelles mesures ces notions sont ou non entièrement admissibles au regard des données expérimentales de la chimie de coordination.

Il apparaît, en fait, que bien souvent elles doivent pour le moins être affinées.

*Quelques aspects fondamentaux de la catalyse enzymatique,*  
par Mlle B. Blazy.

Tout enzyme est une macromolécule de nature protéique (poly- $\alpha$ -L-aminoacides). L'acte catalytique est conditionné par la capacité que présentent les enzymes à former des complexes intermédiaires réversiblement dissociables avec de petites molécules (substrats, effecteurs, régulateurs...). Cette propriété est une conséquence directe d'une organisation structurale propre à chaque enzyme et qui conduit à l'édification de sites.

La catalyse enzymatique est caractérisée par sa grande efficacité et sa haute spécificité. Nous donnerons une présentation rapide de quelques concepts physicochimiques qui sont couramment invoqués pour rendre compte de ces deux caractéristiques essentielles (facteurs de proximité; effets de microenvironnement, d'orientation et de distorsion du substrat...).

(Laboratoire du Professeur Baudras).

## Demandes et offres diverses

Société alimentaire, leader dans sa branche, recherche ingénieur agro., ou équivalent, ayant expér. dans domaine extrusion. Dans le cadre d'une équipe, il sera chargé, en particulier de la mise au point de produits nouveaux. Écrire Soc. Chim. n° 208.

A vendre :  
Chemisches Zentralblatt, années 1925 à 1961 avec tables annuelles et Generalregister V (1917-1921) et VI (1922-1924), 331 volumes reliés.

Theilheimer, Synthet. Meth. org. Chem., volumes 1 à 28 (1946-1974).

Bull. Soc. Chim. Fr., 1941 à 1973.

Archiv der Pharmazie, 1950 à 1971.

Journal of Pharmacy and Pharmacology, volumes 1 à 25 (1949 à 1973).

Life Sciences, volumes 1 à 14 (1962 à 1974).

Biochemical Pharmacology, du n° 11 du volume 21 au n° 7 du volume 23 (du 1-6-1972 au 1-4-1974). Écrire Soc. Chim. n° 209.

Ing. chim. 40 ans, licenciée ès sciences, Docteur d'Université, 14 ans expérience synthèse organique, anglais, cherche situation dans labo. Recherche, service documentation, brevets ou assistance technique. Paris ou banlieue. Écrire Soc. Chim. n° 210.

A vendre : Chemical Abstracts 1957 n° 18 à 22 + tables auteurs, sujets, formules (brochés).

1958 à 1962 (incluse) complètes (de 1958 à 1960 brochés) + tables auteurs, sujets, formules.

Chemical Abstracts, Organic sections, 1963 à 1965 (incluse) complètes.

Écrire Soc. Chim. n° 211.

A vendre : Bull. Soc. chim. 1952 à 1968, complet. Écrire à P. Kormann, 7a, rue Alfred-Hartmann, 68140 Munster.

J.H., 27 ans, docteur de spécialité en chimie organique recherche emploi dans labo. de recherche ou industrie chimique ou pharmaceutique, libre de suite, examinera toutes propositions. Écrire à : Leger Louis, 61200 Vrigny par Argentan.

Ing. Chim. 28 ans, spécialiste chimie organique, diplômé I.A.E., 1 an expér. profes. - anglais, espagnol, disp. imméd., cherche emploi, en production, recherches et développements, contrôle ou analyses. Paris, province ou étranger. Écrire : A. Nouaille, 16, avenue Saint-Louis, La Varenne-Saint-Hilaire (94210).

J.F., Docteur ès-sciences, 3<sup>e</sup> Cycle, Chimie, 28 ans, 3 ans expérience labo synthèse organique, spectrométrie de R.M.N., H.I. et 13 C, chromatographie, détermination de structures par étude des spectres de R.M.N., I.R., masse, protections et modifications de groupes hydroxyles dans les sucres. Références : Recherches pharmaceutiques, cherche emploi dans laboratoires pharmaceutiques ou cosmétiques. Paris, province ou étranger, connaissance parfaite anglais-italien. Écrire : F. Nouaille, 16, avenue Saint-Louis, La Varenne-Saint-Hilaire (94210).

Technicien chim. 26 ans, dipl. I.U.T. et Certif. ch. org. recherche emploi. Expérience : 3 ans ch. org., R.M.N. (pratique, théorie), 1 an synthèse organo-métallique, hydrogénations catalytiques, I.R., rayons X. Anglais, allemand lus. Écrire à M. Dobricourt, 11, rue Henri-Dunant, 93100 Montreuil.

Une bourse (env. 16 500 an, renouvelable) est proposée à étudiant, maître ès science, chimie ou chimie physique, désireux préparer doct. 3<sup>e</sup> cycle (photochimie organique). S'adresser : Professeur G. Cauquis, Lab. EOA, C.E.N. Grenoble, B.P. 85, 38041 Grenoble Cedex. Tél. (76) 97.41.11.

# Bulletin de la Société Chimique de France

## Septembre-Octobre 1974

### SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

#### CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

DUMAS (J.-M.) et GOMEL (M.). Les interactions moléculaires entre les bases et les halogénures des éléments de la colonne IV <sub>B</sub> (Mise au Point) .....	1855		
AUBRY (M.) et GUIRAUD (R.). Ébulliométrie du système binaire chlorure de sulfuryle-chlorure de thionyle (Note de Laboratoire) .....	1857	LOUTRE (M.) et PASCAL (Y.-L.). Mécanisme de la réduction duplicative des composés carbonyles $\alpha$ -insaturés. II. — Étude des indices de réactivité de Fukui et prévision des caractères de l'hydrodimérisation de l'acroléine.....	1763
BERNARD (M. A.), BOIS (N.) et DAIREAUX (M.). Étude des alaninates métalliques. III. — Étude thermochimique des alaninates de zinc de cadmium et de cuivre.....	1835	LOUTRE (M.) et PASCAL (Y.-L.). Mécanisme de la réduction duplicative des composés carbonyles $\alpha$ -insaturés. III. — Étude théorique de l'hydrodimérisation de l'acroléine par une technique de perturbation appliquée à la méthode de Hückel .....	1772
BOISSELIER (A.), CARALP (F.) et DESTRIAU (M.). Étude cinétique de la synthèse du fluoborate de strontium. Évolution de la texture du solide en cours de réaction. II. — Analyse mathématique des résultats cinétiques ...	1735	MADELMONT (C.) et PERRON (R.). Étude du système myristate de sodium-eau par analyse thermique différentielle. I. — Le savon anhydre et la courbe Ti.....	1795
BROZEK (V.), FLAHAUT (J.), GUITTARD (M.), JULIEN-POUZOL (M.) et PARDO (M.-P.). Sur les chalcogénures de scandium .....	1740	MADELMONT (C.) et PERRON (R.). Étude du système myristate de sodium-eau par analyse thermique différentielle. II. — Description des différentes régions du diagramme .....	1799
CARPENTIER (J.-M.) et FLEURY (M.-B.). Fonctions d'acidité IV. — Établissement de relations valables dans tout le domaine d'acidité d'un binaire eau-acide, permettant le calcul d'une fonction d'acidité à partir de l'écart fondamental $\Delta$ et du taux apparent de solvatation $\bar{\tau}$ .....	1806	MALLET (V. N.), ZAKREVSKY (J.-G.) et BRUN (G. L.). Dosage du Marenin dans l'eau et le lait par fluorescence <i>in situ</i> sur couches minces .....	1755
CARPENTIER (J.-M.). Fonctions d'acidité. V. — Détermination de valeurs affinées de l'écart fondamental $\Delta$ . Étude des fonctions d'acidité en milieu aquo-organique acide ...	1812	MARBEUF (A.), RAVEZ (J.), DEMAZEAU (G.) et HAGENMULLER (P.). Corrélations entre structures et propriétés diélectriques dans la perovskite PbZrO <sub>3</sub> .....	1871
CARPENTIER (J.-M.). Fonctions d'acidité. VI. — Étude des fonctions d'acidité se rapportant à la protonation de bases non neutres en milieu acide .....	1817	MILLOT (F.) et TERRIER (F.). Étude cinétique de la formation de complexes de Meisenheimer dérivés des dinitro-3,5 benzonitrile et benzo-trifluorure .....	1823
CHAMINADE (J.-P.), VLASSE (M.), POUCHARD (M.) et HAGENMULLER (P.). Sur quelques oxyfluorotantalates de potassium .....	1791	MUSANTE (Y.) et GANIVET (M.). Contribution à l'étude électrochimique de l'ion plutonyle .....	1859
CHASTRETTE (M.), HEINTZ (M.), DRUILHE (A.) et LEFORT (D.). Analyse chromatographique d'esters aliphatiques saturés. Relations rétention-structure et prévision de la rétention .....	1852	PINART (J.), PETITFAUX (C.) et FAUCHERRE (J.). Étude des chélates cuivriques et cuivreux de la pyridine-2,6 dialdoxime. I. — Constitution en solution et à l'état solide .....	1781
CHEVALIER (P.), RITSMA (J.) et ROUXEL (J.). Les amidostannates M <sub>2</sub> Sn(NH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (M = Na, K, Rb, Cs) .....	1839	PINART (J.), PETITFAUX (C.) et FAUCHERRE (J.). Étude des chélates cuivriques et cuivreux de la pyridine-2,6 dialdoxime. II. — Stabilité en solution aqueuse .....	1786
DUPRÉ (A.) et CAULLET (C.). Contribution de la chronopotentiométrie à l'identification de mécanismes électrochimiques en milieu partiellement aqueux .....	1743	SELLIER (J.-Y.), MARIN (B.) et GOURISSE (D.). Étude de l'extraction du niobium en solution chlorhydrique par le phosphate de tributyle .....	1877
DUPREZ (D.), BASTICK (M.) et BASTICK (J.). Étude de la conversion catalytique des hydrocarbures aromatiques. III. — Conversion du benzène sur alumine en régime pulsé .....	1749	STRUPLER (N.). Étude de la déshydratation d'aluns de vanadium. I. — Première partie: analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle. Étude aux rayons X .....	1827
DURAND (S.) et MASDUPUY (É.). Sur le comportement thermique de l'acide $\alpha$ -stannique .....	1844	STRUPLER (N.) et GUILLERMET (J.). Étude de la déshydratation d'aluns de vanadium. II. — Deuxième partie: Contribution à l'attribution du spectre infrarouge des aluns, application à l'étude de la déshydratation .....	1830
GUTH (J.-L.), CAULLET (P.) et WEY (R.). Contribution à l'étude du mécanisme de formation des zéolithes. I. — Mise en évidence de complexes aluminosilicates solubles par acidimétrie .....	1758	TARDY (M.) et BRÉGEAULT (J.-M.). Étude structurale de l'hydroxysulfate double de cuivre et de potassium monohydraté: KCu <sub>2</sub> (OH)(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O .....	1866
KABRÉ (S.), JULIEN-POUZOL (M.) et GUITTARD (M.). Étude cristallographique des combinaisons ternaires formées par le thallium, les terres rares et le soufre, le sélénium ou le tellure, le long des binaires Tl <sub>2</sub> X—L <sub>2</sub> X <sub>3</sub> ...	1881	ZECCHINI (P.) et DEVIN (C.). Analyse de mélanges gazeux contenant en particulier des oxydes de l'azote, du chlorure de nitrosyle et du chlore .....	1847

# SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE

## CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE

AMIEL (J.). Spectres électroniques et structure des pyroptalones .....	2154	ÉTIENNE (A.), LE BERRE (A.) et GIORGETTI (J.-P.). Thiazine-1,2,4 dioxides-1,1. IV. — Cyclocondensation avec les isocyanates .....	1917
BATTESTI (P.), BATTESTI (O.) et SÉLIM (M.). Recherches sur des pyrazolo-pyridazines et pyrimido-pyridazines. I. — Équilibres céto-énoliques de β-dicétones et β-céto-esters .....	2214	FIGINI (J.) et GENET (J.-P.). Acylation des ynamines par le dimère de cétène: synthèse d'amino-2 pyrones-4 et d'hydroxy-4 pyrones-2 .....	2086
BATTESTI (P.), BATTESTI (O.) et SÉLIM (M.). Recherches sur des pyrazolo-pyridazines et pyrimido-pyridazines. II. — Synthèse de cétones α-éthyléniques β-éthoxylées ..	2221	FRESLON (G.) et LEPAGE (Y.). Nouveau type de cycloaddition donnant accès à un furoisobenzofuranne .....	2105
BLANC (A. A.), ARZUMANIAN (H.), VINCENT (E. J.) et METZGER (J.). Étude cinétique de l'autoxydation du cyclohexène catalysée par RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	2175	GELIN (R.), GELIN (S.), CHANTEGREL (B.), GALLIAUD (A.) et DOLMAZON (R.). Réaction de diels-Alder entre des (2 H) furanones-3 et l'anhydride maléique .....	2061
BRIGOUT (J.). Sur la constitution de l'huile essentielle de badiane .....	1901	GÉRARD (F.) et MIGINIAC (P.). I. — Action d'organométalliques CH <sub>2</sub> =CH—CH=CH—CH <sub>2</sub> M et C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH=CH—CH <sub>2</sub> M (M = Li, ZnBr) sur les aldéhydes; étude de la réversibilité de la réaction .....	1924
BRUGIDOU (J.), CHRISTOL (H.) et SALES (R.). Dédoublément et détermination du pouvoir rotatoire spécifique de cétones ou de glycols racémiques .....	2027	GILBERT (J.). Sur la thermolyse de l'hydrazide anthranilique .....	2261
BRUGIDOU (J.), CHRISTOL (H.) et SALES (R.). Appareil pour le dédoublement de conglomerats (Note de laboratoire) .....	2033	GIRARDIN (F.), FALLER (P.), CHRISTIAENS (L.) et CAGNIANT (D.). Analogues sélénés du cholantène, de benz[α]anthracènes et de dibenz[α, h]anthracènes .....	2095
CAUBÈRE (P.) et LALLOZ (L.). Réactions aryriques et SNAr des polyhalogénobenzènes. I. — Condensation d'amines primaires sur les trichloro-1,2,4 et trichloro-1,2,3 benzènes .....	1983	GRIMAUD (M.), DESCHAMPS (J.) et PFISTER-GUILLOUZO (G.). Influence de la substitution sur la structure de la benzophénone. VIII. — Étude comparative des chloro anthrones et des chloro benzophénones par spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge et dipolemétrie .....	1931
CAUBÈRE (P.) et LALLOZ (L.). Réactions aryriques et SNAr des polyhalogénobenzènes. II. — Condensation d'amines secondaires sur les trichloro-1,2,4 et trichloro-1,2,3 benzènes .....	1989	GRIMAUD (M.), LARRIEU (R.) et PFISTER-GUILLOUZO (G.). Influence de la substitution sur la structure de la benzophénone. IX. — Étude comparative des spectres électroniques des monochloro benzaldéhydes et des benzophénones substituées (Cl et CH <sub>3</sub> ) .....	1935
CAUBÈRE (P.) et LALLOZ (L.). Réactions aryriques et SNAr des polyhalogénobenzènes. III. — Synthèses de polyaminobenzènes substitués sur l'azote .....	1996	HASIAK (B.). Évolution thermique de sels et d'hydroxydes de n-diméthyl pipéridinium α-substitués. I. — Pyrolyse d'hydroxydes et de sels de diméthyl-1,1 alcoyl-2 pipéridinium .....	2015
CHAUVIN (Ph.), MOREL (J.) et PASTOUR (E.). Obtention de polyhétérocycles à noyaux substitués .....	2078	HASIAK (B.). Évolution thermique de sels et d'hydroxydes de n-diméthyl pipéridinium α-substitués. II. — Décomposition d'hydroxydes et de sels de diméthyl-1,1 alcynyl-2 pipéridinium .....	2023
CHAUVIN (P.), MOREL (J.) et PASTOUR (E.). Propriétés chimiques de polyhétérocycles à noyaux substitués de type thiényl-azole .....	2099	HEDAYATULLAH (Mir), PAILLER (J.) et DENIVELLE (L.). Esters cyaniques de la série thiophénique .....	2161
CHEMINAT (B.) et MÈGE (B.). Action des réactifs nucléophiles sulfurés sur les halogéno-3 bicyclo[3.2.1] octène-3 ones-2. Réactions de déshalogénations réductrice et substituante .....	2233	HUCHÉ (M.) et CRESSON (P.). Réactivité du système allénique dans quelques réactions sigmatropiques du type Cope-Claisen .....	2040
CHRISTOL (H.), CRISTAU (H.-J.) et JOUBERT (J.-P.). Limitations et mécanisme de la réaction des phosphines tertiaires avec les agents acylants .....	2263	JACQUESY (J.-C.), JACQUESY (M <sup>me</sup> R.) et PATOISEAU (J.-F.). Réactions en milieu hyperacide X — Isomérisation de cétones saturées. Application à la synthèse de 13α stéroïdes (1) .....	1959
COUTROT (P.). Comportement des dihalogénoacétonitriles dans la réaction de Darzens en milieu protique. I. — Cas du dichloroacétonitrile .....	1965	JAOUEN (G.) et DABARD (R.). Contribution à l'étude des métallocènes. XV. — Stéréospécificité de la réduction de cétones cycliques dérivées du benzène chrome tricarbonyle. Établissement de la structure endo des alcools obtenus par études physico-chimiques .....	2009
COUTROT (P.), LEGRIS (M <sup>me</sup> C.) et VILLIERAS (J.). Comportement des dihalogénoacétonitriles dans la réaction de Darzens en milieu protique. II. — Cas du dibromoacétonitrile .....	1971	LAMATY (G.) et SIVADE (A.). Hydrolyse acide de halo-2-éthyl aminés. I. — Détermination des conditions cinétiques. Évaluation de la participation du doublet de l'azote au départ de l'halogène .....	2143
DANA (G.), SA LE THI THUAN (M <sup>me</sup> ) et GHARIBENAROUS (M <sup>me</sup> J.). Déshydratation des α-diols éthyléniques. II. — Étude de deux séries d'aryl-1 butène-3 diol-1,2 et d'aryl-1 méthyl-2 butène-3 diol-1,2 .....	2089	LAMATY (G.) et SIVADE (A.). Étude de l'hydrolyse acide de halo-2-éthyl aminés. II. — Mesures dans le domaine de température 80-100 °C. Mise en évidence d'une relation isocinétique .....	2149
DANION (D.) et CARRIÉ (R.). Synthèse d'alcoylidène et d'arylidène succinonitriles selon la réaction de Horner ...	2065	LARUELLE (C.), GODFROID (J.-J.) et COURTEIX (C.). Étude stéréodynamique par RMN d'antivitamines K de la série du dicoumarol. Nature du processus dynamique et facteurs l'influençant .....	2111
DATTA (K.), ROUSSEL (C.) et METZGER (J.). Effet des groupements phényle sur les propriétés spectrales et la réactivité nucléophile des ω-phénylalkyl-3, méthyl-4, Δ <sub>4</sub> -thiazolinethiones-2 .....	2135	LAURENT (M <sup>me</sup> É.) et PELLISSIER (M <sup>me</sup> N.). Mécanismes d'hydrolyse en milieu acide et basique du N-méthyl diacétamide .....	1904
DENIVELLE (L.) et HUYNH-ANH-HOÀ. Contribution à l'étude des phénols polyfluorés. III. — Action des halogènes sur des phénols polyfluorés .....	2171	LÉANDRI (G.), MONTI (H.) et BERTRAND (M.). Réactivité dans la série du méthylénecyclopropane. IV. — Hydrolyse en milieu tamponné de bromo-1 méthylène-2 cyclopropanes substitués; une nouvelle voie d'accès aux alcools α-alléniques tertiaires .....	1919
DESBOIS (M.) et FLEURY (J.-P.). Synthèse de la O-tosyl N,N-diéthylhydroxylamine .....	1956		
DIAB (Y.), LAURENT (A.) et MISON (P.). Aziridines secondaires: synthèse et désamination nitreuse .....	2202		
DUHAMEL (L.) et GRALAK (J.). Époxydes α-halogénés: transposition au cours de l'isomérisation .....	2124		
DUPERRIER (A.), MOREAU (M.), GELIN (S.) et DREUX (J.). Action des organomagnésiens mixtes et de l'hydrure de lithium et d'aluminium sur les dihydropyrones. I. — Dihydro-2,3 pyrones-4 .....	2207		



LE BERRE (A.) et DELACROIX (A.). L'addition des sels d'amines tertiaires aux composés éthyléniques électrophiles. IV. — Cinétique de l'addition de la pyridine à l'acide acrylique .....	1896	PAEZ-PEDROZA (M.), SCHIFTER (I.) et GERMAIN (J.E.). Catalyse par les complexes de métaux de transition supportés. IV. — Hydrogénation de composé acétyléniques sur résine au palladium.....	1977
LE CORRE (M.). Préparation et utilisation en synthèse de phosphoranes $\beta$ -cétoniques $\gamma$ -fonctionnels .....	1951	PERROT (C.) et CERUTTI (E.). Synthèse de diaryl-2,3 benzo- <i>[b]</i> furannes substitués. Mise en évidence d'une réaction de transposition .....	2225
LE CORRE (M.). Condensation de Wittig avec les esters: étude de l'influence de la nature des substituants du phosphorane et de l'ester sur l'orientation de la réaction .	2005	PICARD (P.) et MOULINES (J.). Composés hétérocycliques spiranniques. III. — Synthèse et étude configurationnelle dans la série de l'oxa-1 spiro[4.5]décène-3 .....	2259
LE GOFF (M.-T.) et BEUGELMANS (R.). Étude de réactions photochimiques. XIX (1). — Réactions de Photo-Fries en série hétérocyclique. IV (2). — Réactions photochimiques d'esters d'hydroxypyridine diversement substitués sur la partie acyle et sur l'hétérocycle.....	2047	PINAZZI (Ch. P.), SOUTIF (J. C.) et BROUSSE (J. C.). Modification chimique, par addition de trichlorosilane, des molécules modèles de polyisoprènes et de polybutadiènes .....	2166
LE GOFF (M.-T.) et BEUGELMANS (R.). Étude de réactions photochimiques. XX. — Réactions de Photo-Fries en série hétérocyclique. V. (1). — Influence de substituants donneurs et attracteurs d'électrons sur la réactivité photochimique des esters d'hydroxypyridine et des nicotines d'acyle .....	2056	RIVIÈRE (M <sup>lle</sup> M.), PAILLOUS (M <sup>me</sup> N.) et LATTES (A.). Prototropie des amines $\beta,\gamma$ -éthyléniques. VI. — Réactivité chimique et photochimique des énamines <i>n</i> -arylés .....	1911
LESPAGNOL (A.), HENICHART (J.-P.), HOUSSIN (R.) et LABLANCHE (M <sup>lle</sup> B.). Sur quelques dégradations de dérivés de la désylamine .....	1891	ROUILLARD (M.), GIULIERI (N.) et AZZARO (M.). Nouvelle interprétation du spectre RMN de la phénothiazine.....	2141
MAIGNAN (C.) et ROUESSAC (F.). Réarrangement en milieu acide d'alcényl-2 hydroxy-2 cyclanones obtention d'alcyl-3 cyclonadiones-1,2 .....	2035	SABATÉ-ALDUY (C.), BASTIDE (J.), BERÇOT (P.) et LEMATRE (J.). Étude de la réaction des hydrazines sur les époxyesters <i>cis</i> et <i>trans</i> .....	1942
MERAULT (G.), BOURGEOIS (P.) et DUFFAUT (N.). Réactions de cycloaddition des hydrocarbures acétyléniques et de leurs dérivés siliciés avec l'isocyanate de phényle. Nouvelle synthèse de quinolones .....	1949	STURTZ (G.) et RIO (M.). Sur la réactivité du phosphate diméthylque et de tétraméthylammonium. IV. — Approche du mécanisme d'action de ce sel vis-à-vis d'hydrocarbures halogènes .....	2180
MESLI (A.). Influence des paramètres structuraux sur les propriétés physico-chimiques des bases de Schiff. I. — Polarographie des bases de Schiff aromatiques, hétérocycliques et métallo-céniques .....	2129	STURTZ (G.) et RIO (M.). Sur la réactivité du phosphate diméthylque et de tétraméthylammonium. V. — Réactivité comparée de différents sels de tétraméthylammonium, dérivés de l'acide orthophosphorique-vis-à-vis d'hydrocarbures halogènes; influence des conditions opératoires .....	2187
MUNOZ (A.), SANCHEZ (M.), KÖNIG (M.) et WOLF (R.). Sur quelques tétraoxyspirophosphoranes à liaison P-H préparation et tautomérie .....	2193	TOUBOUL (E.) et DANA (G.). Dédoublément de la (+) tétrahydro-1,9,10,10a phénanthrone-3 (2H) (Note de Laboratoire) .....	2269
NGUYEN KIM CUONG, FOURNIER (M <sup>lle</sup> F.) et BASSELIER (J.-J.). Réarrangements photochimiques et thermiques de 4H-pyrannes .....	2117	TRAN QUANG MINH, CHRISTIAENS (L.) et RENSON (M.). Halogénéation du benzo[ <i>b</i> ]sélénophène et de ses dérivés .....	2239
NORMANT (J. F.), REBOUL (O.), SAUVETRE (R.), DESHAYES (H.), MASURE (D.) et VILLIERAS (J.). Transposition de Claisen d'éthers d'allyle et de trihalogénovinyle .....	2072	TRAN QUANG MING, CHRISTIAENS (L.) et RENSON (M.). Étude de la stabilité du lithio-3 et du dilithio-2,3 benzo[ <i>b</i> ]sélénophènes .....	2244
		ZAHRA (J. P.), CASANOVA (J.) et WÄGGEL (B.). Synthèse et analyse structurale en série méthyl-1-Bicyclo(3,2,1) octanique: stéréochimie des couplages <sup>4</sup> J <sub>HH</sub> .....	2247

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'utilité publique par décret du 27 novembre 1864

## DEMANDE D'ADHÉSION

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société Chimique de France.

Nom et prénom : M., M<sup>me</sup>, M<sup>lle</sup> \* (en capitales) \_\_\_\_\_

Titres ou profession : \_\_\_\_\_

Adresse : \_\_\_\_\_

A \_\_\_\_\_ le \_\_\_\_\_ 197

Je désire adhérer :

\* à la Division de chimie analytique.

\* à la Division de chimie physique et chimie minérale.

\* à la Division de chimie organique.

\* à la Division de l'enseignement de la chimie.

MM. \_\_\_\_\_

présenter ma candidature.

Signature du demandeur : \_\_\_\_\_

Signature des parrains : \_\_\_\_\_

\* Rayez la mention inutile.

## COTISATIONS ET SOUSCRIPTIONS 1975 DES MEMBRES DE LA S.C.F.F.

### PERSONNES PHYSIQUES (\*)

- Cotisation individuelle F 100
- Souscription à l'Actualité Chimique F 25
- Cotisation complémentaire pour les couples F 25
- Souscription au Bulletin (tarif préférentiel réservé aux Membres)

(\*\*)

- Type A (partie chimie analytique, chimie physique et chimie minérale) F 75
- Type B (partie chimie organique et bio-chimie) F 75
- Type C (les deux parties du Bulletin) F 150
- Supplément pour les Membres résidant à l'étranger (frais d'envoi des périodiques) F 50

Total à 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 3<sup>e</sup> cycle peuvent bénéficier d'un tarif préférentiel (F 75) en joignant la copie d'un certificat de scolarité.

Cette demande d'adhésion doit être envoyée au Secrétariat de la S.C.F.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).



**Journée d'électrochimie 1975**  
**Rouen 8-10 avril**

**Questionnaire**

à retourner *avant le 1<sup>er</sup> janvier 1975* à M. Caullet, Journées d'électrochimie 1975, I.U.T., B.P. n° 47  
76130 Mont-Saint-Aignan.

NOM : M., Mme, Mlle \* (1) .....

\* Je participerai }  
\* Je ne participerai pas } aux Journées d'électrochimie 1975.

\* Je ne présenterai pas de communication.

\* Je propose ..... communication(s) (durée 15 mn).

\* Je suis } volontaire pour présenter cette (ces) communication(s) dans le cadre d'une « Poster  
\* Je ne suis pas } session ».

\* Je propose ..... exposé(s) de synthèse (durée 40 mn).

Les personnes suivantes m'accompagneront comme participants :

.....  
.....  
.....  
.....

\* Je souhaite que soient prévues pour moi-même et les personnes qui m'accompagnent :

..... chambre(s) 1 personne avec { bain  
ou { douche  
sans { cabinet de toilette

..... chambres 2 personnes avec { bain  
ou { douche  
sans { cabinet de toilette

\* Je souhaite m'occuper personnellement de mon logement.

\* Je participerai } avec les ..... personnes qui m'accompagnent, à l'excursion prévue en Nor-  
\* Je ne participerai pas } mandie le 9 avril après-midi.

**TRES IMPORTANT** (pour permettre l'établissement du programme).

Je joins à ce questionnaire un résumé dactylographié :

100 à 150 mots pour les communications,

150 à 200 mots pour les exposés de synthèse.

La prochaine circulaire devra me parvenir à l'adresse suivante (1) :

.....  
.....

Paris, le .....

Signature

\* Rayer les mentions inutiles.

(1) En lettres capitales.







**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 10 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 10 F.

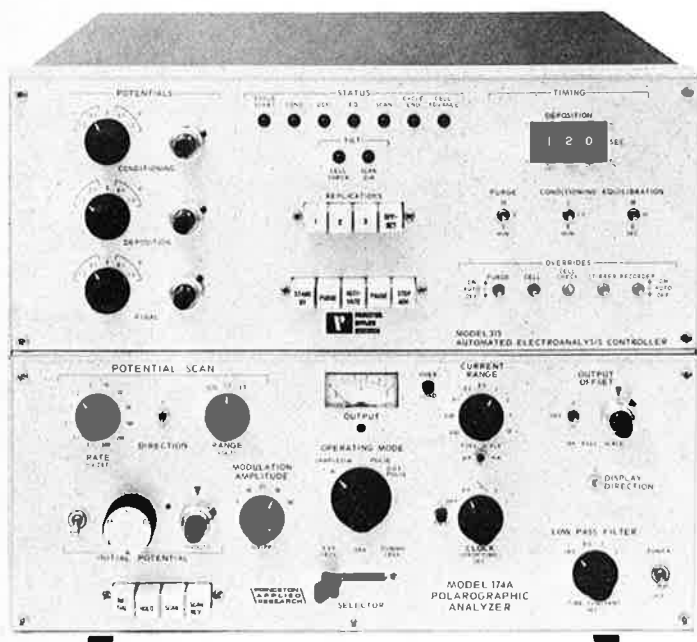
**Partie réservée à la Société Chimique de France  
(à ne pas remplir)**

Ancienne adresse \_\_\_\_\_  
Ancienne référence \_\_\_\_\_ Nouvelle référence \_\_\_\_\_





## Analyse automatique de traces par polarographie



Princeton Applied Research Corp. présente un nouveau système automatique d'analyse permettant les dosages de traces avec une très grande sensibilité (part par milliards), pour l'analyse des métaux, anions, produits organiques, pharmaceutiques ou polluants. Cet appareil comprend le Polarographe modèle 174 bien connu, et le tout nouveau contrôleur modèle 315. Ainsi combinés, ils permettent les mesures polarographiques par impulsions, impulsions différentielles directes ou inverses (recombinaisons anodiques) (\*).

A partir du moment où l'échantillon est versé dans la cellule, l'automatisme procède aux étapes suivantes :

- Dégazage et couverture de la solution.
- Préconditionnement de l'électrode de travail.
- Électrolyse (recombinaison) sur l'électrode de travail.
- Départ et arrêt du balayage.
- Inhibition en cas de fonctionnement critique.
- Contrôle d'un agitateur magnétique.
- Répétition automatique en double ou triple exemplaire de chaque cycle de mesure.
- Contrôle automatique d'un enregistreur XY.

Ce nouvel appareil convient autant pour le chercheur que pour le technicien chargé des analyses de routine.

(\*) Pour tous renseignements s'adresser à M. Sylvain Cantin, S.S.R. Instruments, 43, rue Charles-de-Gaulle, 91400 Orsay, tél. 928.72.41.

## 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.

**SAVOIR TROUVER L'INFORMATION  
EST L'AUTRE FORME  
DE LA CONNAISSANCE**



**WATERS ASSOCIATES**  
**A L'INFORMATION  
EN CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE**  
**ET VOUS L'OFFRE**

Démarrer en **Chromatographie Liquide** est à présent aussi simple que téléphoner. En effet il suffit d'appeler **WATERS ASSOCIATES**. Nous pourrions à tous vos besoins en **Chromatographie Liquide**: Stages de formation, Séminaires d'initiation, Tables rondes, Techniques opératoires pour tous les types de **Chromatographie Liquide**; Perméation de Gel, Echange d'Ions, Liquide-Solide et Liquide-Liquide.

Mais **WATERS ASSOCIATES** ne s'arrête pas là.

Vous aider pour vos problèmes de séparations, c'est pour le moins ce que nous pouvons faire. Nos équipes de Chromatographistes faites de spécialistes en **SYNTHÈSE ORGANIQUE, POLYMÈRES ET PLASTIQUES, PHARMACIE, BIOLOGIE ET BIOCHIMIE, ET ALIMENTATION**, travaillent en permanence sur de nouvelles applications de la **Chromatographie Liquide** dans tous les domaines.

NOUS SERONS HEUREUX DE VOUS ENVOYER LES INFORMATIONS CONCERNANT TOUTES LES APPLICATIONS DE LA **CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE** DANS LE DOMAINE QUI VOUS INTÉRESSE.



**WATERS ASSOCIATES**

**14, avenue Georges Clemenceau  
93350 Le Bourget**

Téléphone 284.33.58  
284.42.75