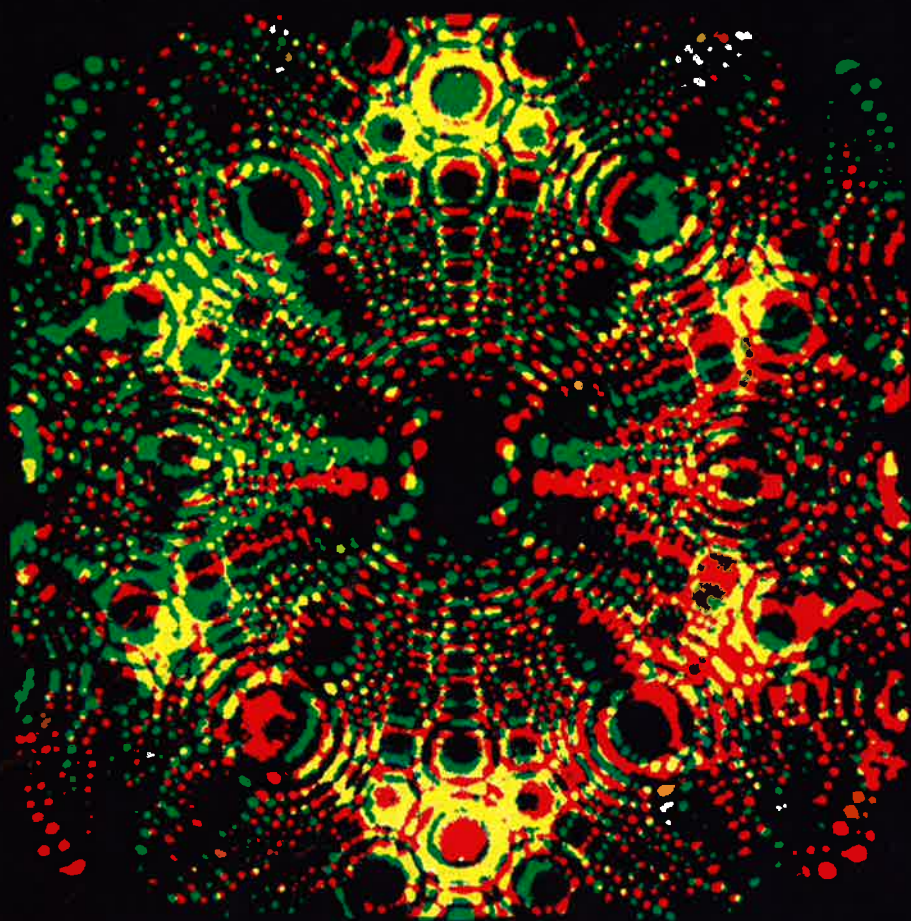


**L'actualité
chimique**

publiée
par la
Société
Chimique
de France

février 1975
n° 2





SICAP 75

du 26 au 31 MAI 1975
à PARIS

SALON DES INDUSTRIES DE LA PARFUMERIE DES COSMETIQUES ET DES SAVONS

PARC DES EXPOSITIONS - PORTE DE VERSAILLES

200 EXPOSANTS - 5000 M₂ DE STAND
4 JOURNEES TECHNIQUES INTERNATIONALES

Matières premières aromatiques naturelles et de synthèse
Matières premières cosmétiques

Produits auxiliaires - Créations - Laboratoires d'analyses et de contrôles

Laboratoires de fabrication et de conditionnement à façon

Aérosols - Matériel de mesure, d'analyse et de contrôle

Matériel de fabrication et équipement d'usines

Matériel et produits d'emballage et de conditionnement

Produits de présentation - Design - Matériel de P.L.V.

RENSEIGNEMENTS : IDEXPO 657-12-77

ADMINISTRATION : COMITE DES EXPOSITIONS DE PARIS



Je suis intéressé par une éventuelle participation de notre Société au prochain SICAP
Veuillez m'adresser, sans engagement de notre part, les conditions de participation.

NOM : _____ Société : _____

Adresse : _____ Tél. : _____

A adresser à : COMITE DES EXPOSITIONS DE PARIS - SICAP 7, rue Copernic - 75782 Paris Cedex 16 - Tel. 553.86.30

Sommaire

- 3 Point de vue**
L'expérience alchimique
par C. Drapron

- 7 Faisons le point**
Les métaux de haute pureté
par André Michel

- 14 Méthodes et techniques**
Les réacteurs à sels fondus
par Pierre Faugeras

- 22 Enseignement**
Un enseignement universitaire non traditionnel
par Henri Tachoire

- 24 Recherches. Développement. Appareils. Produits nouveaux...**

- 34 Pages d'histoire**
Kolbe
par Chemicus

- 36 Les livres**
Analyses des livres reçus

- 41 Communiqués et informations**

- 44 Informations S.C.F.**
Réunions
Communiqués
Nouveaux Membres
Nécrologie
Compte rendu des séances des Sections régionales
Demandes et offres diverses

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
Alain Horeau
Président de la S.C.F.
Maurice-Marie Janot
Membre de l'Institut
Paul Laffitte
Membre de l'Institut
André Michel
Ancien 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 Tréfoüel
Membre de l'Institut
Léon Velluz
Membre de l'Institut

Abonnements

(pour 10 numéros)

Membres de la S.C.F.

Les Membres de la Société versent une cotisation annuelle de 50 F qui leur donne droit à un abonnement préférentiel de 50 F à cette revue.

Non-membres

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'expérience alchimique *

par C. Drapron

On comprend mal aujourd'hui en parcourant les anciens ouvrages d'alchimie à quel ordre de préoccupations tentaient de répondre ceux en qui on veut encore parfois reconnaître de lointains ancêtres des chimistes actuels. Les termes chimie et alchimie sont demeurés longtemps confondus, même encore sous la plume d'auteurs du XVIII^e siècle. Au discrédit que fait peser sur les pratiques de l'alchimie une tradition qui remonte à la Renaissance est venue s'opposer la faveur de certains historiens et savants eux-mêmes à travers l'adage qui veut que la chimie scientifique ait réalisé : « le vieux rêve des alchimistes ». Rouelle, le maître de Lavoisier, ne manquait jamais de consacrer dans ses cours un chapitre à l'éloge du « Grand Art », il reste à voir si la science en acte depuis lors autorise encore un tel hommage. Une telle question n'engage pas une histoire de l'alchimie mais appartient plutôt au projet d'une histoire épistémologique des sciences telle que permet de l'envisager l'œuvre de Gaston Bachelard. Il s'agit alors, non pas de retracer l'histoire de l'alchimie depuis des lointaines origines grecque et arabe, mais de se demander de quelle histoire elle relève, ébauche d'une chimie expérimentale ou manifestation d'un autre projet (1).

*

Si l'alchimie se donne comme une « chimie », c'est dans la mesure où l'accomplissement du projet énigmatique du « Grand-Œuvre », tel qu'il se dessine au Moyen Âge, réclame l'aménagement d'un espace expérimental qui mobilise des éléments directement empruntés à la pratique traditionnelle des « arts chimiques » : l'expérience se modèle ainsi d'abord sur une métallurgie, elle a recours à des procédés, tel l'étamage, connus depuis la plus haute antiquité. De même, les dispositifs de distillation des parfums et alcools, les procédés de fabrication des remèdes, trouvent place dans le cabinet de l'alchimiste. De nombreux concepts techniques opératoires, tel le concept de « teinture » (tinctura)

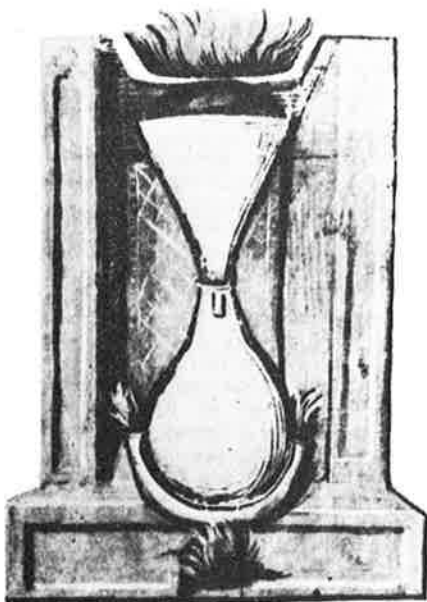
* Les gravures sont tirées de l'ouvrage intitulé « L'alchimie : Histoire, Technologie, Pratique ». Nous remercions les Éditions Pierre Belfond de nous avoir permis de les reproduire pour illustrer cet article.

emprunté aux procédés de préparation des couleurs que peintres et enlumineurs tenaient secrets, deviennent des clés de « l'opus » alchimique. On ne s'étonnera donc guère de voir un Léonard de Vinci porter quelque intérêt aux pratiques des alchimistes ou un Bernard Palissy s'y consacrer assidûment.

L'alchimiste se donne ainsi tout un ensemble instrumental et conceptuel ouvrant sur un savoir et non plus référé aux procédés purement mécaniques de simples savoir-faire. L'aménagement de cet espace expérimental nouveau semble émanciper la recherche du privilège accordé par la tradition aristotélicienne à l'observation d'après nature. Il reste que si l'on s'interroge sur l'objet de ce savoir, la somme de recettes et procédés divers recensés confusément et enchaînés dans les grimoires comme autant d'étapes de protocoles complexes, révèle d'abord le champ d'une expérience dont le sens et l'unité ne sont guère assignables à première vue. Par là même les interprétations varient selon les thèmes que l'on privilégie dans le corpus des doctrines alchimiques.

Au XIII^e siècle, le « Miroir de l'Alchimie » de Roger Bacon (2) semble nous indiquer le projet initial de cette chimie alchimique : « L'Alchimie enseigne à transmuter toute espèce de métal en une autre... ». Ce thème de la transmutation évoque d'emblée l'image de l'alchimiste faiseur d'or. De quoi s'agit-il au juste ? Ce concept clé désigne tout d'abord, de manière générale, le postulat de la convertibilité absolue des métaux entre eux, posé à partir de la saisie empirique de leurs propriétés physiques : poids, couleur, éclat. (La galène, le cinabre par exemple se trouvent comptés au nombre des métaux). Faire de l'or c'est donc en premier lieu conférer à un métal quelconque la pesanteur, la ductilité, la couleur jaune de l'or même : ainsi Boerhaave tente encore au XVII^e siècle d'obtenir un cuivre ayant la ductilité de l'or en le fondant et le refondant douze fois de suite (3). Il semble bien que dans une telle démarche, l'alchimiste vise bien plus à obtenir l'apparence de l'or que l'or lui-même et à mettre la fabrication du précieux métal au centre de ses opérations, on tentera d'accréditer l'image de l'alchimiste charlatan, animé d'un véritable esprit de lucre. On pense à l'alchimiste que nous dépeint Ben Jonhson dans son théâtre. De même, Dante, abordant le huitième cercle de « l'enfer », qui regroupe selon lui les falsificateurs, évoque cette figure peu glorieuse : « je suis l'ombre de Capoccio, qui par l'alchimie falsifia les métaux et tu dois

te souvenir, si je te reconnais bien, comme je fus un bon singe de la nature... ». Cependant, l'alchimiste ne saurait opérer un transfert de qualités sans procéder en même temps à une élimination, en ôtant par exemple au plomb sa fusibilité, ou à l'étain son cri particulier. Loin de s'en tenir aux seules apparences, la transmutation se veut purification : teintures et étamages réitérés doivent pouvoir opérer en profondeur au sens d'une extraction, d'une purification progressive plutôt que d'une action en surface, au seul niveau des qualités secondes. Paracelse (4) décrit ainsi toute transmutation comme un mouvement qui va de l'écorce au noyau, de la « prima materia » à « l'ultima ».



L'alchimiste faiseur d'or est moins à la recherche de quelque richesse apparente que d'un fond supposé aurifère des substances qu'il travaille. On lit ainsi dans un texte du Cosmopolite (5) que tous les métaux « participent en leur intérieur de l'or ». Le « Grand Œuvre » ne se réalise donc qu'à travers le processus de lentes cuissons, de teintures et d'étamages répétés indéfiniment qui doivent permettre l'émergence de cet or fondamental, de dégager le métal précieux supposé caché au cœur du « mixtum » (du mélange), de son minerai, de sa gangue, de ses tartres, lui restituer une à une toutes ses qualités. Tout autant par ses méthodes que par ses présupposés l'alchimie s'écarte du projet de la chimie moderne. L'idée d'une intériorité substantielle que recouvre la notion de « mixtum » alchimique ne saurait autoriser aucun rapprochement avec le concept de composé chimique. De même, l'alchimiste semble multiplier et répéter à loisir les diverses étapes de l'expérience comme pour en conjurer l'échec. Ainsi, à la « tinctura » s'ajoutent la « putrefactio » ou encore la « calcinatio » visant à séparer les substances de leur enveloppe grossière, les dissolutions et cuissons lentes, « digestions » et macérations. Donnant aux recommencements valeur d'affinement ou d'approfondissement, l'alchimiste en vient à postuler la réversibilité de ses opérations, s'employant à des cuissons et « décuissions » successives, ou aux « cohobations » consistant, après séparation des composants, à restituer les mélanges pour recommencer la « purification ». Une telle accumulation d'étapes, masquant la possibilité d'une théorie des critères objectifs de l'erreur, nous éloigne encore des techniques raisonnées de l'analyse chimique. Loin d'être l'homme d'une passion sociale, l'alchimiste peut alors apparaître comme l'homme d'une passion déçue, aussi vaine que déraisonnable. Déjà Erasme jugeait dignes de figurer en bonne place dans son « Éloge de la folie », les alchimistes qui « poursuivent par monts et par vaux je ne sais quelle quintessence chimérique qu'ils n'attraperont jamais ». Il serait sans doute vain de vouloir juger l'alchimie en fonction seulement de ses éventuelles réussites objectives et de lui poser rétrospectivement des questions autres que les siennes, c'est pourquoi ni l'échec de l'alchimiste au plan de la science, ni le mépris amusé ou même parfois nettement hostile que lui vouent certains témoins ne peuvent suffire à rendre compte de sa persistance au cours des siècles.

*
* *

Il y a un espace et un temps propres de l'expérience alchimique, étrangers à ceux qui conditionnent l'activité scientifique moderne. C'est vers un autre terrain, d'autres objets que nous conduit l'examen du complexe spatio-temporel dans lequel se déroule l'expérience alchimique. Elle s'étend sur une durée indéterminée et son espace est celui d'une cosmologie. Loin de constituer un système déterminé, dans des limites définies, elle se veut en contact direct avec le Tout et s'élève aux dimensions du monde. Par là même, la transmutation des métaux ne peut faire l'essentiel de l'activité de l'alchimiste authentique. En effet, l'extension de l'expérience nécessite qu'il ne se consacre pas seulement à la « chimie », il lui faut être encore astrologue et médecin. Il peut ainsi tisser, par analogie, les correspondances secrètes d'un astre à un métal et d'un métal à un organe, rendre compte d'une hiérarchie et d'une solidarité organique des êtres qui constituent l'univers comme une totalité close sur elle-même : un Cosmos. On peut lire, dans l'un des plus anciens ouvrages d'alchimie, la « Tabula smaragdina » (6) : « La genèse du microcosme et de l'Œuvre correspond à celle du macrocosme. »

On glisse donc insensiblement d'un ordre de faits à un autre, du microcosme au macrocosme. La médecine est ainsi pour Paracelse une « astronomie de l'homme » et la chimie à son tour a pour objet de « guérir » la matière en la purifiant. L'esprit de l'alchimiste se déplace sans cesse d'un extrême à l'autre de ce triangle qui, selon lui, unit l'homme, le ciel et la terre. Médecin, il ne tente pas de discerner des symptômes mais il scrute les étoiles ; chimiste, il applique à la matière des catégories nosologiques (ainsi la rouille est parfois décrite comme une « maladie du fer ») enfin, il est tout à la fois : « astronomus mundi » et « astro-nomus hominis ».

« Aucun médecin, écrit l'alchimiste Bernard (7), ne peut être assuré en son art s'il ne pratique assidûment l'alchimie. En effet, toutes les distillations, préparations de remèdes et autres tours de mains philosophiques, qui, mieux que les plantes, sont à même de rétablir l'organisme malade, toutes ces vertus cachées dans les métaux ont exclusivement rapport à cet art », et de conclure : « quel pauvre médecin que celui qui ne connaît pas la nature des métaux... » La « panacée » et la « pierre philosophale » ne sont en fin de compte dans cette perspective que les deux dénominations d'un même objet de recherche : médecine universelle ou pierre de touche de toute transmutation.

On ne peut, par conséquent, rendre compte des rapports de l'alchimie et de la chimie en faisant abstraction de cette référence cosmologique essentielle aux artisans de l'« opus ». Il revient sans doute aux alchimistes d'avoir su, en rassemblant dans leur cabinet, le cristalliseur, la cornue, l'éprouvette, le bac à décanter, l'alambic, le four à calciner fournis par les « arts chimiques », aménager un espace expérimental qui appartient encore à maints égards à la chimie scientifique. Cependant, tous ces instruments ne s'intègrent aux pratiques de la science moderne qu'en ayant abandonné le monde qui les habitait, pour constituer les opérateurs d'un matérialisme travaillé. L'alchimiste, pour sa part, croit profondément en une secrète sympathie entre ses opérations et les processus naturels. Ses moyens ne sont selon lui, que ceux dont use la nature elle-même : le four est en quelque sorte au centre de la terre : « fourneau cosmique », de même qu'inversement, un viscère, une plante, sont les cornues ou les alambics de la nature. C'est donc cette nature elle-même qui fait de la chimie et le laboratoire n'en est que le résumé ou le microcosme. L'alchimiste à son tour n'est plus que l'interprète d'un univers qui travaille seul, secrètement, en profondeur, dont il ne trouble à aucun moment les processus. Il naturalise l'expérience, éludant ainsi le problème de l'adéquation de l'artifice expérimental à l'ordre objectif des phénomènes naturels. C'est en fin de compte la nature qui produit ses alchimistes, ou encore, qui est à elle-même son propre alchimiste. Ainsi, une digestion est-elle aux yeux d'un Paracelse une sorte de transmutation qu'opère un alchimiste naturel : « ce dernier sépare le bon du mauvais, teint le corps au moyen de sa vie, ordonne les sujets selon leur nature ; il change la nourriture en sang et en chair : cet alchimiste loge dans l'estomac ».

Réaliser le « Grand Œuvre », c'est donc catalyser le mouvement à travers lequel la nature tend à sa perfection. Paracelse énonce ainsi le projet le plus général de l'alchimie au XVI^e siècle : « Nous devons participer à l'élaboration du monde. »

L'attitude essentiellement interprétative de l'alchimiste traduit son impuissance à élaborer seul le « Grand Œuvre » puisque c'est toujours en dernière instance la nature



Processus alchimiques dans la matrice terrestre, corrélatifs de l'« Opus » du maître. Frontispice des « Opera Omnia » de Jean Baptiste van Helmont, Francfort 1682.

Du macrocosme au microcosme... Frontispice des « Opéra Omnia » de Jean-Baptiste van Helmont (Francfort 1682).

qui a en elle cette puissance. C'est donc essentiellement à elle qu'il doit s'en remettre pour parvenir à ses fins en s'efforçant de lui ressembler, de se fondre en elle : « Les scrutateurs de la Nature, déclare Le Cosmopolite, doivent être tels qu'est la nature même, c'est-à-dire vrais, simples, patients, constants... »

Mais si les alchimistes doivent se faire semblables à la nature, ils doivent d'abord : « ce qui est le principal point », ajoute le même auteur, « être pieux, craignant Dieu et ne nuisant aucunement à leur prochain ». Par là même, l'expérience alchimique confine à l'expérience mystique. Le laboratoire se fait oratoire et l'image de l'alchimiste en prières devient dominante entre toutes celles qui décrivent les étapes de la préparation de l'« Œuvre » dans l'abondante iconographie des traités. C'est pourquoi l'expérience alchimique se déroule dans une durée indéterminée que ne saurait troubler une théorie des critères objectifs de l'erreur. Roger Bacon conclut ainsi évasivement dans son « Miroir de l'Alchimie » à l'une de ses recettes de transmutation : « Il te suffira pour cela d'un jour, d'une heure, d'un moment... » et le même auteur, au terme de ses descriptions ne manque pas de s'en remettre à Dieu : « Louons donc notre Dieu toujours admirable dans l'éternité ». S'opère alors le renversement de perspective que souligne G. Bachelard : « Comment l'alchimiste purifierait-il la matière sans purifier d'abord sa propre âme » (8). Ainsi l'absence de résultat objectif peut répondre à des critères purement subjectifs : l'échec de la purification d'une matière remet en cause la pureté de l'expérimentateur, non sa problématique de départ. On comprend alors que le corps des doctrines alchimiques ait pu se perpétuer sans varier véritablement quant au fond.

L'expérience alchimique est donc doublement déterminée : premièrement par une cosmologie, l'appréhension d'un ordre du monde où elle peut discerner les objets privilégiés de sa recherche, et en dernière instance par une mystique qui la dépouille de toute matérialité, de toute objectivité, au profit d'une vision morale et religieuse du monde. A la détermination empirique des quatre éléments des anciennes cosmologies, l'alchimie peut alors opposer la détermination *a priori* de valeurs cachées. L'eau, l'air, la terre et le feu élémentaires ne sauraient donc être confondus avec leurs formes grossières. L'alchimiste oppose ainsi principes et matières. En s'efforçant d'atteindre au plus secret de la matière, il fait appel à des opérateurs qui agissent eux-mêmes

secrètement : le soufre, le mercure et le sel constituent selon Paracelse les agents privilégiés que l'alchimiste doit mobiliser dans la confection du « Grand Œuvre », mais sans qu'aucun de ces principes dynamiques de la nature n'ait été d'abord objectivé. Tout se passe donc en profondeur sans que s'exerce véritablement le contrôle de l'observateur. Ses principes sont tout à la fois les agents du cycle entier de la nature, expliquant les mystères de la naissance, de la vie et de la mort et les opérateurs occultes de l'alchimiste s'efforçant dans son laboratoire d'« ouvrir » et de purifier des substances. L'économie des principes et éléments s'ordonne à une métaphysique du nombre fournie par l'exégèse biblique et à l'exigence d'une explication totale, d'un savoir unitaire qui recherche le général sous le particulier. Plus l'alchimiste s'efforce de réduire ses principes à quelque force unique, supposée à la base de tous les phénomènes naturels, moins il parvient à cerner les objets de l'expérience possible ; plus il tente de concevoir quelque agent universel de la fermentation ou de la dissolution, moins il peut déterminer les ferments et dissolvants spécifiques, susceptibles d'opérer sur un objet donné (9).

Ainsi, l'alchimiste traite l'occulte par l'occulte dans un enchaînement d'opérations au cours duquel le donné matériel doit s'effacer au profit de valeurs toutes spirituelles : conformément au dualisme de ses théories, l'or qu'il recherche doit être distingué de l'or matériel. Ainsi précise, au XV^e siècle, l'auteur anonyme du « Donum Dei » (10) : « ... Ceux qui comprennent ceci de l'or vulgaire, ceux-là sont aveugles et plus qu'aveugles ». C'est en lui-même que l'alchimiste doit trouver l'or et la lumière. En ceci, le savoir, « l'Œuvre » sont bien ce « Donum Dei », ce don de Dieu, fruit de la grâce et non produit d'un travail. Deviennent alors lisibles les innombrables métaphores religieuses qui décrivent le cheminement vers « l'Œuvre », d'Arnaud de Villeneuve (11) qui établit l'analogie entre la passion du Christ et le processus alchimique, à Angelus Silesius (12) qui traduit le problème de la transmutation et de la pierre philosophale dans les termes du mystère de la transsubstantiation : « L'effet du Saint Sacrement/Le pain du Seigneur agit en nous comme la pierre philosophale/Il nous transforme en or si nous sommes fondus. »

Le terme d'expérience retrouve alors toute son équivocité dans les pages de la « Clé universelle » de Raymond Lulle (13) qui unit métaphoriquement expérience objective et expérience mystique pour aboutir à cette

injonction : « C'est pourquoi ô mes fils, je vous conjure de marcher vers la lumière les yeux ouverts et de ne pas tomber en aveugles dans le gouffre de perdition... » Détachés de la sphère de la production sociale, les procédés expérimentaux de l'alchimie ne tentent pas de produire des objets qui permettent à l'observateur de dire le réel chimique et d'ébaucher une authentique « science des matières ». C'est au contraire l'univers comme Cosmos qui, de lui-même, parle déjà et manifeste son ordre. Le jeu des forces mystérieuses à l'œuvre dans la nature trouve son point d'affleurement dans le langage et non dans l'expérience objective puisque les mots sont aussi des êtres de la nature, déterminés par ces mêmes forces qu'ils désignent ; ils renvoient directement à des êtres, des choses, de sorte que l'alchimiste doit se faire herméneute avant d'être « chimiste ». Il invoque des puissances plutôt qu'il ne s'attache à produire des connaissances. Ses objets sont donc avant tout des êtres de langage. Ainsi, le sel est-il pour Paracelse le principe de toute fermentation, de toute germination parce qu'il est d'abord « le sel de la terre » de l'Ancien Testament. On comprend que par delà l'amoncellement des mémoires et traités du « Grand Art », au cours des siècles, la référence théorique ultime des alchimistes soit demeurée la Bible, le livre où se recueille la parole (« logos ») divine créatrice.

Ce qui se découvre peu à peu dans ce microcosme que constitue l'expérience alchimique pour en constituer l'enjeu, c'est le drame chrétien de la chute et du péché. L'alchimie ne peut être alors l'ébauche de la chimie et seule une pratique qui rompt avec les options idéalistes du « Grand Art » pour reconnaître la matérialité de ses opérations et de ses objets, ouvre les voies d'une préchimie.

Or, si l'alchimie réorganise de façon autonome, en un champ expérimental original, instruments et méthodes prélevés sur le corps des techniques traditionnelles, elle ne les retranche pas de la sphère de la production sociale pour les intégrer au travail scientifique ; à l'inverse, elle les libère de la « malédiction du travail » pour en faire les moyens du salut et de la rédemption. Enfin, si l'alchimie rêve, elle ne rêve guère de la science chimique à venir mais d'une libération spirituelle, s'efforçant de délivrer des valeurs idéales de la vile matière qui les recouvre, comme pour parachever l'œuvre

de l'alchimiste divin pervertie par le péché. Il importe alors de savoir discerner, sous l'identité des mots, des différences conceptuelles, sous l'analogie des opérations, des différences radicales de méthode et d'objet. Ainsi, là où au XVIII^e siècle Lavoisier rompt avec la chimie des principes et récuse tout droit de cité dans la science nouvelle aux éléments des anciennes cosmologies, c'est en vain que certains chimistes tentent encore de discerner dans les survivances alchimiques du temps, la conscience de leurs opérations; loin d'y trouver toute prête la philosophie du savoir naissant, ils entretiennent le discours d'une idéologie périmée, autrement dit, la dénégation de leur propre pratique.

Notes et indices bibliographiques

(1) Parmi les ouvrages de Gaston Bachelard, la principale référence demeure ici *La*

formation de l'esprit scientifique (Vrin, 1938) où l'exemple de l'Alchimie est abondamment évoqué dans la construction de la catégorie, essentielle dans la conception bachelardienne de l'histoire des sciences, d'« obstacle épistémologique ».

(2) Roger Bacon (1214-1295), cité dans A. Massain : *Chimie et chimistes*, Magnard, 1955.

(3) Boerhaave (1668-1773), *Éléments de chimie*, cité dans Bachelard : *Formation de l'esprit scientifique*.

(4) Paracelse (1493?-1541), Cf. A. Koyre : *Mystiques, spirituels, alchimistes du XVI^e siècle allemand*, chapitre III.

E. E. Ploss, H. Schipperges, H. Roosen-Ruge et H. Buntz : *L'Alchimie, histoire technologique pratique* (Belfond, 1972).

(5) *Cosmopolite ou nouvelle lumière chimique* (1723), dans Bachelard, op. cit.

(6) *Tabula smaragdina* (La Table d'éme-

raude) non daté. Sous le nom d'Hermès Trismégiste, dans *L'Alchimie, histoire, technologie*.

(7) Bernard (XV^e siècle), *La philosophie hermétique*, Ibid.

(8) Bachelard, op. cit. p. 50.

(9) Sur l'inspiration cosmologique et l'économie des principes alchimiques. Cf. Bachelard : *Le matérialisme rationnel*, Chap. I : « Le rationalisme arithmétique de la matière sous des formes prématurées » (P.U.F., 1952).

(10) *Donum Dei* (XV^e siècle), cité dans *L'Alchimie, histoire, technologie, pratique*.

(11) Arnould de Villeneuve (1240-1311) : *De secretis naturae*, Ibid.

(12) Angelus Silesius (XVI^e siècle) : *Œuvres poétiques*, Ibid.

(13) Raymond Lulle (1235-1315), *La Clavicula* ou *Clé universelle*, dans Massain, op. cit.



Du Laboratoire à l'Oratoire... Gravure de Hans Vredemann de Vries (début du XVII^e siècle).

Faisons le point

Les métaux de haute pureté *

par André Michel

(Président de la S.C.F.; Centre d'Études de Chimie Métallurgique du C.N.R.S., 15, rue G.-Urbain, 94400 Vitry-sur-Seine)

Il a souvent été dit et écrit que l'une des caractéristiques de la chimie moderne est ce qu'on appelle, la course à la pureté. Vous savez certainement pourquoi s'est imposée la nécessité de préparer des produits purs : je rappelle brièvement ces raisons :

1. Il est indispensable de connaître les véritables propriétés des éléments et des composés chimiques. Pendant longtemps ces propriétés ont été masquées ou tout au moins déformées par la présence d'impuretés chimiques, tant et si bien que les données numériques relatives à un corps donné étaient différentes suivant les auteurs.
2. La mise au point de produits nouveaux impose souvent le « dopage » d'un élément ou d'un composé par un élément déterminé : ce dopage ne peut avoir d'effet réel que si l'addition se fait sur un produit pur.
3. L'industrie ne peut obtenir, donc garantir, des propriétés constantes pour un produit fabriqué que si les opérations de fabrication, conduites de la même manière s'appliquent à des produits initiaux identiques, et le meilleur moyen de stabiliser une fabrication est de partir de produits aussi purs que possible.

Cette recherche de la pureté s'étend à tous les domaines de la chimie, mais c'est peut-être pour les métaux que les résultats ont été les plus nombreux et les plus spectaculaires : c'est pourquoi la purification des métaux constituent une excellente illustration de cette recherche de la pureté.

La plupart des recherches qui vont être évoquées ont été menées au Centre d'Études de Chimie Métallurgiques du C.N.R.S. à Vitry-sur-Seine. Ce centre créé en 1939 par le Professeur Chaudron et dirigé par lui jusqu'en 1961, est mondialement connu pour ses travaux sur l'obtention de métaux de très haute pureté. C'est M. Chaudron et les chercheurs du Laboratoire qui ont en 1954, organisé, à Paris, le premier colloque international sur les métaux de haute pureté, ceci grâce à l'appui du C.N.R.S.

L'exposé comprend 5 parties :

- I. La préparation des métaux de très haute pureté : les méthodes de purification.
- II. Le contrôle de la pureté. Les résultats obtenus.
- III. Évolution des propriétés suivant la pureté. Études sur ces métaux.
- IV. Le rôle des additions contrôlées sur les propriétés des métaux : la séparation des effets.
- V. Les applications : propriétés des alliages de haute pureté, de phases semi- ou intermétalliques de haute pureté.

I. La préparation des métaux de haute pureté

Lors de leur découverte, de nombreux éléments métalliques ont été préparés à des titres compris entre 95 et 99 %. Il y a une vingtaine d'années, la plupart des métaux étaient obtenus à 99,9 %. Actuellement, pour les métaux ultra-purs, la teneur globale des impuretés est tombée à quelques p.p.m. c'est-à-dire que le titre est supérieur à 99,999. Mais ce n'est là qu'une étape et il est probable que l'avenir apportera encore de nouvelles améliorations.

Cette évolution est due à l'introduction de nouvelles méthodes de préparation. En principe toute technique impliquant un transfert de matière entre deux phases peut convenir pour une purification. Ces méthodes peuvent s'appliquer avant que l'état métallique ne soit atteint ou une fois que l'élément a pris l'état métallique.

* Conférence présentée lors du cinquantième anniversaire de la fondation de la Société Chimique Indienne.

A. Méthodes chimiques

1. Purification de solutions de sels métalliques par extraction liquide-liquide

Des solutions de fer de bonne pureté sont obtenues à partir de solutions de chlorure ferrique par extraction à l'acétate d'isobutyl et réextraction par l'eau. Le fer qui est produit par réduction de l'oxyde (à 600° sous pression d'hydrogène) ne contient plus que 10 p.p.m. d'impuretés métalliques, 10 p.p.m. de carbone et une certaine teneur en oxygène.

2. Purification de solutions par échange d'ions sur résine

Le passage de la solution contenant le métal de base M et ses impuretés, permet de séparer les ions du métal M, fixés par la résine, de certaines impuretés moins fortement retenues, qui traversent la colonne. Une élution permet de récupérer le métal M, tout en laissant certains ions fixés sur la résine. Une caractéristique de cette méthode est sa très grande souplesse : elle peut être en effet adaptée à chaque problème particulier en jouant sur les nombreux paramètres qui conditionnent la fixation et l'élution : nature de la résine, longueur de la colonne, composition de la solution (pH, présence de sels adjuvants...). Le tableau I montre l'efficacité de cette méthode appliquée à la purification de solutions de nickel. Les résultats obtenus dans le cas du fer, du cobalt, du molybdène, résultats très intéressants, auraient pu aussi être cités en exemple.

Tableau I. Teneur en impuretés de différents nickels (en 10⁻⁶ pondéral).

Impuretés	Nickel ex-Carbonyl	Après échange d'ions de NiCl ₂	
		Milieu acide	Milieu neutre
Cobalt	7,9	0,1	< 0,02
Fer	93	3,5	2
Cuivre	37 à 60	0,12	0,10
Molybdène		0,05	0,003
Tungstène		≤ 0,001	0,003
Rapport des résistivités : K = ρ ₂₀ /ρ ₂₉₃	71 × 10 ⁻⁴	30 × 10 ⁻⁴	20,4 × 10 ⁻⁴

3. Décomposition d'un composé métallique volatil

C'est la méthode Van Arkel à l'iode, qui s'applique bien en particulier aux éléments de transition du groupe IV : Ti, Zr (fig. 1). Le métal impur est attaqué par l'iode et l'iodure formé est décomposé à température élevée : $Ti + 2 I_2 \rightleftharpoons TiI_4$.

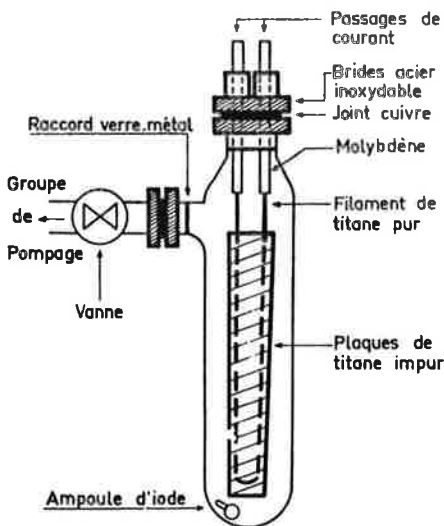


Figure 1. Schéma procédé Van Arkel.

Le titane obtenu ainsi est le plus pur qui ait jamais été obtenu.

B. Méthodes électrochimiques

Il s'agit essentiellement du dépôt électrolytique qui peut avoir lieu en solution aqueuse, en milieu fondu, en milieu organique.

C. Méthodes thermiques

A la cristallisation fractionnée, à la distillation ou sublimation, sont venues s'ajouter deux méthodes fort importantes :

1. La technique de la zone fondue

Cette technique maintes fois décrite, consiste à déplacer une zone étroite fondue d'une extrémité à l'autre du barreau. Une impureté

donnée se partage inégalement entre la partie fondue et le métal qui cristallise, ce qui provoque une migration de l'impureté en queue du barreau (impuretés directes) ou en tête du barreau (impuretés inverses).

Toute pollution doit être évitée, car cette technique est le plus souvent la technique de purification ultime, d'où l'emploi d'une atmosphère contrôlée (vide, hélium, hydrogène...), de creusets non polluants : creusets en cuivre refroidi, voire même pas de creuset du tout (zone fondue verticale).

2. La fusion à haute température

L'appareillage le meilleur est constitué par le four à plasma. L'échantillon placé dans un creuset métallique refroidi est fondu par un plasma de gaz ionisés, chauffés par induction de courants de haute fréquence (fig. 2). Le métal porté à haute température en présence de gaz

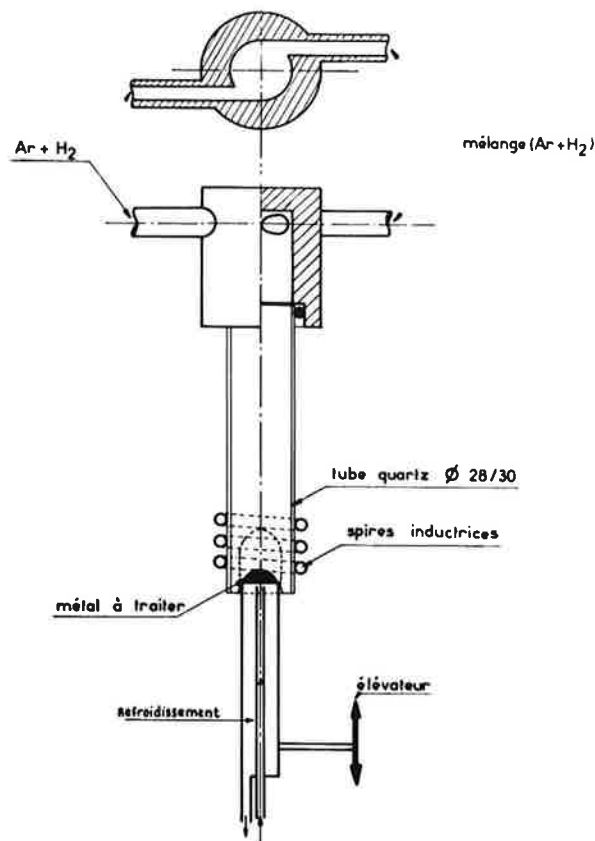


Figure 2. Schéma four à plasma.

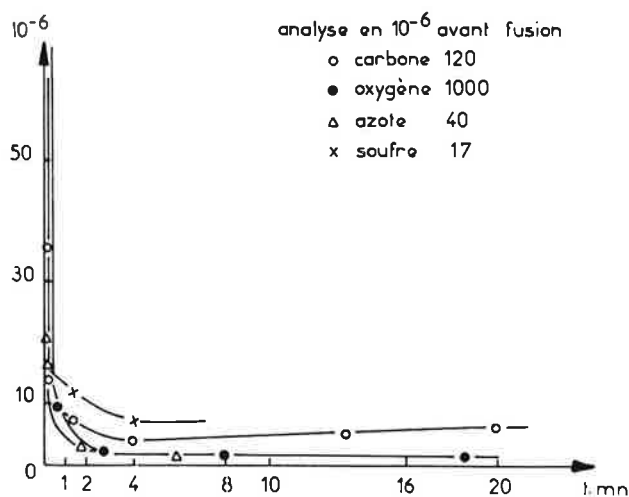


Figure 3. Élimination des impuretés non métalliques du fer (four à plasma).

réactifs (mélange argon hydrogène) est purifié d'une manière très poussée et très rapide des impuretés volatiles (Mn dans Fe) et des impuretés métalloïdiques (O, C, N dans Fe). Ainsi un fer ayant C : 120, O : 1 000, N : 40, S : 17 p.p.m. voit en 4 minutes une élimination quasi totale : C : 4, O : 2, N : 2, S : 7 (fig. 3).

Au terme de ce rapide examen des techniques de purification, il est indispensable d'insister sur le fait que l'emploi d'une seule méthode est dans l'immense majorité des cas insuffisant. En effet, chaque

méthode met en jeu une certaine caractéristique de l'élément métallique : potentiel de dépôt en électrolyse, tension de vapeur et sublimation, distillation, coefficient de partage en zone fondue. Si deux éléments possèdent des caractéristiques très proches, aucune séparation ne sera possible : la zone fondue, par exemple, ne peut séparer des éléments dont le coefficient de partage est trop voisin de 1. Ainsi chaque méthode comporte des limitations inhérentes à son principe même.

Il en résulte que l'obtention d'un métal sous un état de très haute pureté nécessite la mise en œuvre, en cascades, de plusieurs techniques de purification. Un cas tout à fait typique est celui du fer (6). Le matériau initial est un fer pur industriel de titre 99,98. Il est mis en solution sous forme de chlorure. Cette solution passe sur un échangeur d'ions : le fer se fixe mais Ni - Mo - Cu - Co notamment ne sont pas fixés. Après électrolyse de la solution, le fer est soumis à plusieurs passages de zone fondue en nacelle de cuivre refroidi, sous atmosphère d'hydrogène purifié. Le fer ne contient plus alors aucun élément à une teneur supérieure à 1 p.p.m. à l'exception du carbone, de l'azote, de l'oxygène (3 à 5 p.p.m.) (tableau II). Une fusion au four à plasma argon-hydrogène fait tomber les impuretés métalloïdiques.

Tableau II. Teneur en impuretés de différents fers (en 10⁻⁶ pondéral)

Impuretés	Fer pur industriel	Après échange d'ions	Fer de zone fondue
Nickel	14,7	0,2	< 0,09
Cuivre	5,5	0,05	0,04
Cobalt	5,1	0,4	< 0,01
Arsenic	0,32	< 0,001	< 0,001
Antimoine	0,08	< 0,001	0,0012
Or	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Molybdène	0,12	0,22	0,061
Tungstène	0,14	< 0,003	0,002
Manganèse	87	0,2	0,002
Chrome	11,2	0,1	0,1
Soufre	12,3	—	0,15
Carbone	95	26	7
Azote	102	< 5	10
Oxygène	1 000	—	13

Cependant pour certains métaux, certaines impuretés sont difficiles à éliminer et il faut sélectionner le métal initial.

II. Évaluation de la pureté. Résultats

Lorsqu'un métal est en cours de purification, il est intéressant d'obtenir un renseignement approximatif, global, rapide, de l'avancement de la purification. La comparaison de la résistivité électrique à la température ordinaire et à basse température (hydrogène liquide soit 20,4 °K) fournit un élément d'appréciation très précieux.

La résistivité d'un métal à une température T peut être considérée comme la somme de deux termes, en première approximation indépendants l'un de l'autre :

ρ_i : les oscillations des ions métalliques sous l'action de la température (phonons) provoquent la diffusion des électrons. D'où une résistivité qui croît lorsque la température croît. C'est la résistivité idéale due au réseau cristallin lui-même, résistivité qui serait celle d'un métal idéalement pur et sans défauts physiques.

ρ_r : la diffusion des électrons sur les impuretés chimiques et les défauts physiques (joints de grains, dislocations, lacunes) introduit un terme de résistivité résiduelle, car cette résistivité subsiste aux basses températures quand la résistivité idéale tend à s'annuler. ρ_r peut être considéré comme constant en fonction de la température. D'où l'expression :

$$\rho(T) = \rho_i(T) + \rho_r$$

Pour un métal donné bien recuit et refroidi lentement (élimination des défauts physiques), ρ_r dépend essentiellement des impuretés chimiques et peut servir à caractériser une pureté globale. A la température ambiante :

$$\rho(293) = \rho_i(293) + \rho_r$$

A 20 °K :

$$\rho(20,4^\circ) = \rho_i(20,4^\circ) + \rho_r$$

On peut écrire :

$$K = \frac{\rho(20,4)}{\rho(293)} = \frac{\rho_i(20,4) + \rho_r}{\rho_i(293) + \rho_r} \approx \frac{\rho_r}{\rho(293)}$$

car $\rho_i(20,4^\circ)$ est très voisin de 0.

L'Actualité Chimique - Février 1975

Le rapport K sera d'autant plus petit que ρ_r sera plus petit, donc que le métal sera plus pur.

Exemple : titane initial : $K = 492 \times 10^{-4}$; titane traité (iodure) :

$$K = 143 \times 10^{-4}$$

La purification a certainement été très efficace,

Deux autres techniques permettent elles aussi une appréciation globale de la pureté :

a. La recristallisation des métaux après écrouissage est fortement ralentie par la présence d'impuretés et dans certains cas, une courbe d'étalonnage peut être construite reliant la température de recristallisation à la teneur en impuretés. La figure 4 donne la variation de

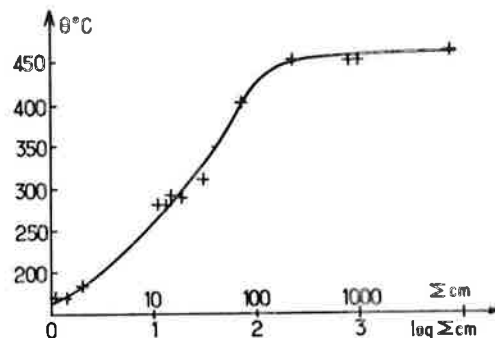


Figure 4. Variation de la température de recristallisation du zirconium en fonction de la concentration totale en impuretés métalliques (en p.p.m.).

la température de recristallisation du zirconium en fonction de la teneur globale en impuretés ; cette température monte de 170 jusqu'à 450 °C. Le tableau III donne pour plusieurs métaux la température de recristallisation dans le cas d'un échantillon de pureté commerciale et d'un échantillon de zone fondue. Dans le cas du zirconium cette température est relativement peu sensible à la teneur en oxygène : d'où la nécessité de coupler cette détermination avec une autre méthode (dureté, résistivité électrique).

Tableau III. Température de recristallisation de métaux de pureté différente.

Élément	Métal commercial	Métal purifié par zone fondue
Aluminium	200	— 50
Cuivre	180	80
Fer	480	300
Nickel	600	300
Zirconium	450	170

b. Les propriétés mécaniques peuvent être également utilisées comme critère de pureté. La dureté, le plus souvent très sensible aux impuretés, très facile à mesurer est la plus employée. Elle est influencée par les impuretés provoquant une distorsion du réseau en particulier par des interstitiels. Elle est couramment utilisée pour le niobium, le titane, le vanadium, le zirconium. Des relations quantitatives permettent dans certains cas, d'obtenir une évaluation quantitative (cas de l'oxygène dans le niobium). Mais la dureté dépend de la grosseur des grains. La limite élastique est aussi un bon critère de pureté. Exemple : titane initial : $K = 492 \times 10^{-4}$, $\Delta = 143$ HV, $E = 10,4$ kg/mm²; titane traité : $K = 108 \times 10^{-4}$, $E = 8,26$ kg/mm².

Mais ce n'est là qu'une appréciation et il est indispensable de réaliser le dosage des différentes impuretés présentes. La sensibilité des méthodes à mettre en œuvre peut être fixée à 1/100 p.p.m. (10⁻⁸). Deux méthodes sont adaptées à ces exigences :

a. La spectrographie de masse : Une étincelle électrique jaillissant entre deux électrodes constituées par le métal à analyser, produit des ions qui sont analysés par l'appareil. Grâce à un étalonnage préalable, la nature et la teneur des différentes impuretés peut être atteinte. La sensibilité est très élevée; les pollutions ne sont pas à craindre.

b. L'analyse par activation : Les impuretés sont transformées en isotopes radioactifs par bombardements par des particules neutres (neutrons) ou chargées (protons, helions 3). La mesure de la radioactivité correspondant à chacun d'eux fournit directement la concentration par comparaison avec un échantillon étalon irradié dans les mêmes conditions. Les avantages de cette méthode sont : grande sensibilité pour de nombreux éléments, certitude dans l'identification de l'élément dosé, aucune pollution ultérieure à craindre car seuls les isotopes radioactifs formés au cours de l'irradiation entrent en ligne de compte.

Ces deux méthodes se complètent bien l'une l'autre, car l'une et l'autre rencontrent des difficultés pour le dosage de certains éléments, mais ce ne sont pas les mêmes, ou pas toujours. Ces méthodes ont permis de mener à bien la préparation sous un état de très haute pureté des métaux suivants : Mg, Al, Ti, Mn, Cr, Fe, Ni, Cu, Zr, Mo, Sn, Pb, Ce.

III. Propriétés des métaux de haute pureté

Il est bien évident que toutes les propriétés d'un métal, mécaniques, physiques ou électrochimiques, évoluent en fonction de la pureté. Cependant, l'influence des impuretés est plus ou moins importante si bien que les métaux de haute pureté

— ou bien permettent d'atteindre les valeurs exactes de certaines caractéristiques : mécaniques, électriques, ... ;

— ou bien permettent des études de propriétés, études interdites jusqu'alors, parce que ces propriétés sont totalement masquées — ou très fortement modifiées par les impuretés.

Je n'évoquerai que quelques recherches portant sur ces études nouvelles.

A. Propriétés électriques

A basse température, les métaux très purs ont une très faible résistivité, ce qui implique que le libre parcours moyen des électrons est très grand. Ce fait est mis à profit pour l'étude de la structure électronique des métaux et en particulier pour obtenir des renseignements sur leur surface de Fermi. Ces déterminations sont basées sur des mesures en présence d'un champ magnétique (magnétorésistance, effet Hall, résonance cyclotronique, atténuation des ondes sonores). Sous l'influence du champ, les électrons tendent à décrire des trajectoires circulaires et il est utile que l'électron se soit déplacé dans toutes les directions, c'est-à-dire qu'il ait décrit une orbite complète, avant d'être diffusé sur une imperfection du réseau. Le libre parcours moyen doit être au moins égal à la longueur de l'orbite circulaire, longueur qui dépend du champ magnétique appliqué. Pour les champs magnétiques habituellement produits, la résistivité doit être inférieure à 10^{-9} Ω/cm , ce qui est le cas des métaux de haute pureté.

Sur ces métaux peut être étudié également l'effet de la température sur la résistivité électrique, c'est-à-dire en fait sur la résistivité idéale puisque la résiduelle est très faible. La loi de variation en T^2 prévue par la théorie de Bloch n'est pas toujours suivie ; dans le cas du gallium par exemple, il faut introduire un nouveau terme $\rho_i = aT^2 + bT^5$. Sur ces métaux peut être étudiée l'influence des défauts physiques (lacunes, dislocations) sur la variation thermique de la résistivité ; des écarts à la loi de Matthiessen peuvent être mis en évidence.

B. Propriétés structurales

1. Recristallisation

Après un écrouissage suffisamment important, le recuit du métal provoque l'apparition de nouveaux cristaux, de structure relativement parfaite, qui envahissent progressivement la matrice écrouie qui les entoure. Cette germination, suivie de croissance, ne se fait qu'à partir d'une certaine température d'autant plus basse que le métal est plus pur. Cette température n'a pas en elle-même une signification absolue mais elle peut servir de terme de comparaison en maintenant constants certains paramètres (orientation, mode et taux de déformation, cycle thermique de recuit).

Au cours de la recristallisation, les joints entre les grains nouvellement formés et la matrice écrouie, se déplacent. Une théorie simple de la migration des joints prévoit que l'énergie d'activation caractérisant ce phénomène doit être du même ordre de grandeur que l'énergie d'auto-diffusion aux joints de grains, environ la moitié de l'énergie d'auto-diffusion en volume. Le tableau IV montre les valeurs obtenues pour un certain nombre d'échantillons d'aluminium. Pour les échantillons de pureté très courante (99,5 à 99,996), les valeurs de l'énergie d'activation sont très dispersées et parfois très fortes. Au contraire, les échantillons de haute pureté donnent une même valeur de l'énergie d'activation, d'un ordre de grandeur en bon accord avec la théorie.

Tableau IV. Énergie d'activation de la croissance des nouveaux cristaux dans l'aluminium.

Titre	99,5	99,65	99,79	99,99	99,995	99,9995
ΔH cal/mol	34 000	65 000 à 72 000	44 000	55 000	13 000	13 000

2. Les défauts ponctuels

L'étude des caractéristiques des défauts ponctuels (lacunes, bilacunes, ...), l'étude de leur élimination par traitement thermique ne peut se faire que sur des métaux très purs. En effet, les techniques d'introduction de ces défauts (trempé d'une température proche du point de fusion, irradiation par 10^{18} neutrons/cm²) introduisent

des concentrations en défauts de l'ordre de 10^{-3} . Pour un métal à 99,9 %, les concentrations en impuretés et défauts seront du même ordre de grandeur et aucune étude sérieuse des défauts ne peut être faite. A fortiori, l'étude des défauts en concentration faible telle qu'en susciteront une trempe de basse température ou une irradiation à faible dose sera impossible. Il faut des métaux où les éléments étrangers soient à une teneur de l'ordre de 1 p.p.m. L'étude des caractéristiques de ces défauts sera faite dans la 3^e partie, à propos de l'influence des impuretés.

C. Propriétés mécaniques

Déformation plastique. Les impuretés modifient les propriétés mécaniques des métaux, car elles agissent sur le mouvement des dislocations. Dans certains cas, la présence d'impuretés peut amener un changement dans le mécanisme de la déformation.

Ainsi quelle que soit sa pureté, le fer se déforme à la température ordinaire, par glissement. A basse température (77 °K), le fer de pureté moyenne se déforme par mûclage. Dans les mêmes conditions, le fer de haute pureté pris sous forme de monocristaux, se déforme par glissement. Mais il suffit d'une certaine teneur en éléments non métalliques pour qu'apparaissent sur les courbes de déformation des décrochements en dents de scie, caractéristiques de la formation de mûcles, fait confirmé par l'examen métallographique. Le carbone même à la teneur de 10 ou 20 p.p.m. ne provoque pas le mûclage ; l'oxygène est beaucoup plus actif (quelques p.p.m.).

D. Propriétés chimiques

1. Corrosion de l'aluminium

L'attaque d'un échantillon d'aluminium par l'acide chlorhydrique pur (22 % en poids) est plus active aux joints de grains qu'à la surface des grains. Un métal 99,998, poli électrolytiquement, après vingt jours d'immersion, a perdu son éclat ; la surface est finement gravée, des fissures profondes se sont développées aux joints des grains. Un aluminium de haute pureté soumis à la même attaque ne montre qu'un léger sillon aux joints des grains et la surface est restée parfaitement brillante. Le processus de corrosion rapide avec gravage et dégagement gazeux à la surface, qui caractérise le métal de pureté ordinaire, fait place à un processus lent où la surface se recouvre d'une couche d'alumine quand le métal est très pur.

2. Oxydation du fer

L'oxydation du fer en phase γ (950 °C), par un mélange $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ ($\frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2}} = 5$) donne une couche de FeO qui se développe avec des caractéristiques différentes suivant la pureté du fer.

a. Pour le fer de zone fondue, l'interface métal-oxyde est rectiligne.

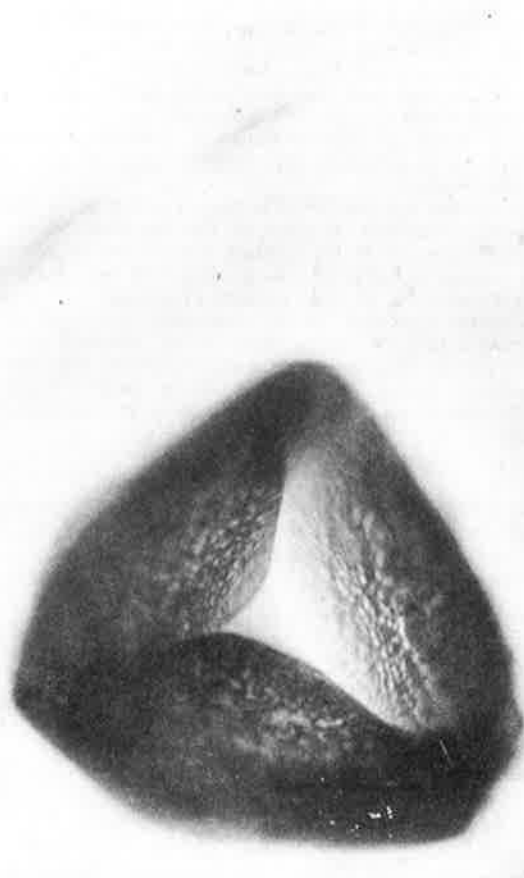


Figure 5. Soufflure sur un fer Armco chargé en hydrogène ($\times 500$).

b. Pour le fer électrolytique, l'interface est irrégulière et montre la progression de l'oxydation aux joints du fer γ . Ce sont les impuretés localisées aux joints de grains qui sont responsables de ce fait.

3. Effet de l'introduction d'hydrogène dans le fer

L'hydrogène est introduit dans le fer par électrolyse. L'introduction d'hydrogène dans le fer de haute pureté n'entraîne pas la formation de soufflures comme dans le cas de fers de moindre pureté (fig. 5) et ceci même pour des concentrations élevées ($6 \text{ cm}^3/100 \text{ g fer}$); d'autre part aucune dislocation n'apparaît dans le fer pur chargé en hydrogène (fig. 6) alors qu'elles se forment dans le fer Armco

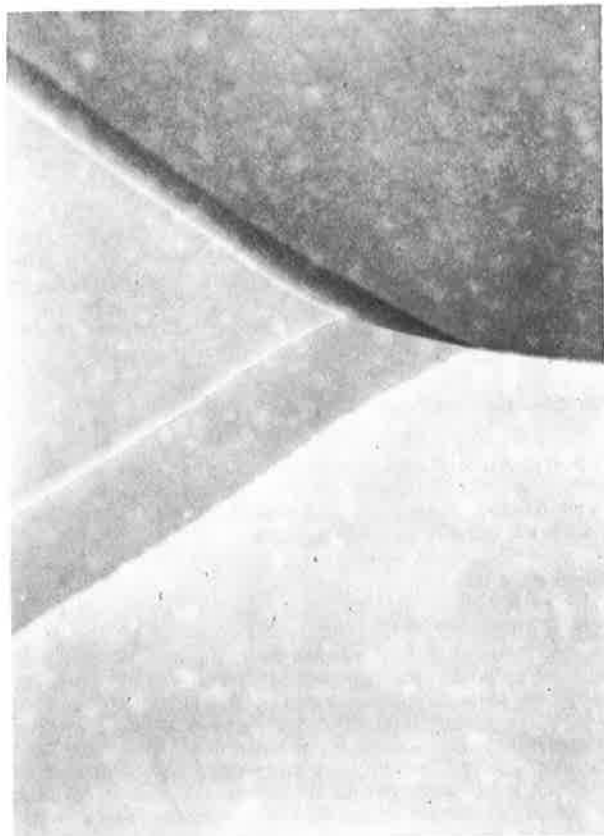


Figure 6. Fer pur chargé en hydrogène ($\times 4\ 000$).



Figure 7. Dislocations enchevêtrées dans le fer Armco chargé en hydrogène ($\times 19\ 000$).

(fig. 7). Le coefficient réel de diffusion de l'hydrogène dans le fer a pu être déterminé puisque dans le fer de haute pureté, seul l'hydrogène diffusible est présent. A $23\ ^\circ\text{C}$, $D = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

E. Propriétés magnétiques

Le nickel présente dans son domaine paramagnétique, au-dessus du point de Curie ($359\ ^\circ\text{C}$) une évolution de propriétés. Au-dessus de la température $T_c = 862\ ^\circ\text{C}$ le nickel suit la loi de Curie-Weiss avec une constante $C = 0,33$. Au-dessus la loi de Curie-Weiss est toujours suivie mais avec une constante $C = 0,35$. La température T_c est très sensible à la présence d'impuretés et ce n'est que sur du nickel de haute pureté que cette température a pu être fixée avec précision.

IV. Rôle spécifique des additions

La connaissance exacte de l'influence des impuretés sur les propriétés des métaux, qu'elles soient seules ou associées, est un facteur indispensable pour l'amélioration des procédés industriels d'élaboration qui doivent fournir des métaux et alliages présentant des caractéristiques élevées et constantes.

Cette connaissance du rôle des impuretés ne peut se dégager que d'une étude systématique de très longue haleine, car elle doit s'adresser à chaque métal que produit l'industrie et mettre en jeu de nombreux éléments étrangers métalliques ou non. Quelques exemples vont être donnés :

A. Propriétés électriques

La préparation et l'examen d'alliages à très faible concentration en éléments d'addition, alliages dont les constituants sont de haute pureté, permet de déterminer l'influence spécifique de chaque addition sur la résistivité électrique. Je n'en donnerai qu'un seul exemple. L'augmentation de résistivité, à la température ordinaire, pour l'aluminium est :

pour le gallium $0,20 \mu\Omega\text{cm/atome}$ pour cent,
pour le manganèse $7 \mu\Omega\text{cm/atome}$ pour cent.

D'une manière générale, l'effet des métaux de transition est très important, car le moment magnétique qu'il porte perturbe le déplacement des électrons sur de longues distances eu égard au rayon des atomes.

B. Propriétés magnétiques

Pour le nickel, la température du point de transformation dans le domaine paramagnétique s'abaisse proportionnellement à l'apport électronique de l'élément d'addition. Ainsi le silicium (4 électrons) est deux fois plus actif que le zinc (2 électrons) lui-même deux fois plus actif que le cuivre (1 électron).

C. Propriétés structurales

La restauration des structures d'écroissage est fortement et différemment influencée par les additions. Cette restauration provoquée par un recuit après écroissage ou après irradiation neutronique à $77\ ^\circ\text{K}$, peut être suivie par examen de la résistivité électrique ou par mesure du frottement interne.

Sur l'aluminium de haute pureté, l'étude par résistivité électrique montre que la restauration se fait en 3 stades (fig. 8). Les effets produits par le cuivre ou le chrome sont les suivants :

— diminution de la restauration aux basses températures (stade I) ($100\ \text{K}$),

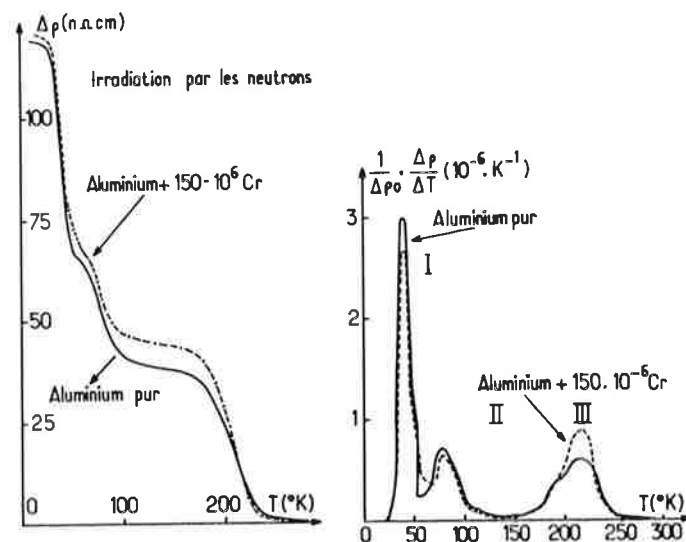


Figure 8. Restauration de la résistivité électrique de l'aluminium de haute pureté et de l'aluminium additionné de 150×10^{-6} de chrome, après irradiation par les neutrons à $21\ ^\circ\text{K}$.

— peu d'influence dans le domaine II (150 K),
 — forte influence sur le stade III qui se trouve exalté (200 K).
 Le stade I s'interprète par la migration des défauts interstitiels. Le stade III par la migration des lacunes. En présence d'éléments étrangers, une fraction des interstitiels est piégée par les atomes étrangers et reste dans le métal au lieu de disparaître. Ces interstitiels sont relâchés à une température plus élevée (stade III).
 Le frottement interne apporte quelques renseignements également. Sur l'aluminium de haute pureté (fig. 9), la courbe $Q^{-1} = f(T)$ ne montre aucun pic en-dessous de 200 K; une forte augmentation apparaît vers 230-250 K. Un alliage de haute pureté contenant 150 p.p.m. de cuivre présente trois groupes de maxima localisés à 80-150, 160-200 et 200-260 K.

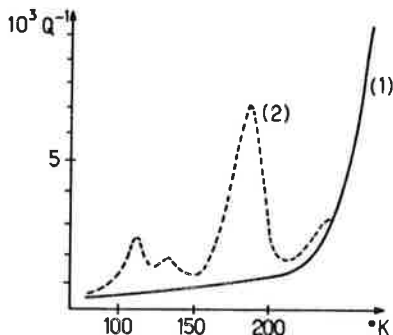


Figure 9. Courbes $Q^{-1} = f(T)$: (1) Aluminium de haute pureté; (2) Aluminium renfermant 150 p.p.m. de cuivre.

Le maximum à 160-200 K correspond à la fin du stade II et au début du stade III de la restauration de la résistivité électrique. Ce maximum correspond en fait à deux pics : l'un π_1 (182 ± 2) le plus important et un second pic plus faible à 165 K.

Le pic π_1 est un pic extrinsèque dû au cuivre : son amplitude, d'abord proportionnelle à la teneur, se stabilise ensuite vers 150 p.p.m. Ce pic correspond à la relaxation des interstitiels piégés par le cuivre.

De ces expériences, il est possible de tirer des renseignements sur le mécanisme d'interaction impuretés-défauts en reliant la valeur de l'énergie de liaison à la nature de l'élément étranger.

D. Propriétés mécaniques. Déformation plastique

Le rôle du carbone, de l'oxygène sur le mécanisme de déformation plastique du fer a été signalé dans l'étude des caractéristiques du fer pur.

Le rôle de l'hydrogène sur la fragilité du fer a pu être précisé. Le fer pur polycristallin présente en présence d'hydrogène une rupture intergranulaire. L'allongement et la striction sont plus faibles que dans le fer non chargé cathodiquement. Par dégazage les propriétés mécaniques initiales sont totalement restituées alors que cela n'est pas le cas dans le fer Armco (fig. 10) qui présente en présence d'hydrogène une rupture transgranulaire.

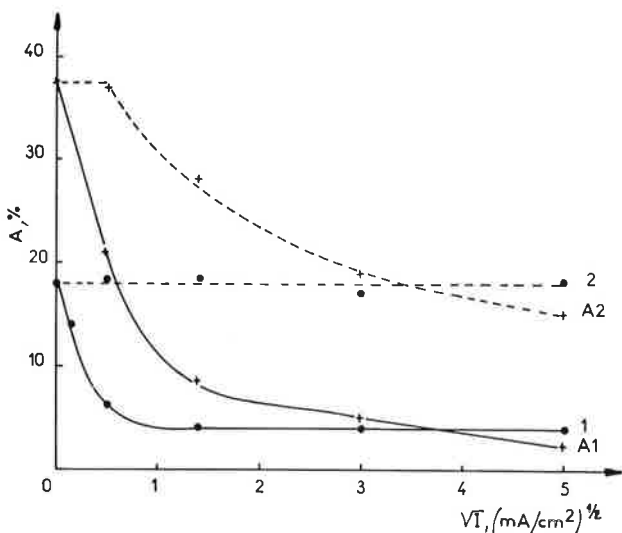


Figure 10. Variation de l'allongement à la rupture A % en fonction de la racine carrée de la densité du courant de chargement en hydrogène.

a) en présence d'hydrogène (traction effectuée lors du chargement) :
 1, fer de zone fondue; A1, fer Armco.
 b) sans hydrogène (traction effectuée après dégazage) :
 2, fer de zone fondue; A2, fer Armco.

Le fer pur permet également l'étude de l'influence spécifique des impuretés : la présence de nitrures entraîne la formation de souffres lors du changement alors qu'il n'en est rien avec les carbures.

Le carbone et l'azote empêchent la rupture intergranulaire du métal en présence d'hydrogène en consolidant les joints de grains.

E. Propriétés chimiques

Le rôle de certaines additions (Ni, Co, Cu, ...) sur les modalités de formation de la couche d'oxyde lors de l'oxydation du fer a été élucidé. Des alliages Fe — M à faible teneur (0,02 %) ont été oxydés à 850° par des mélanges $H_2O - H_2$ ($\frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{H_2}} = 5$). Le cas de l'addition du

nickel est particulièrement net. Le nickel moins oxydable que le fer, se concentre dans la phase métallique; à l'interface fer/oxyde de fer, il se forme une couche intermédiaire enrichie en Ni qui prend la structure γ , à la température de l'oxydation; cette couche intermédiaire se voit nettement, après refroidissement, en microscopie. Lorsque l'oxydation progresse, le nickel métallique reste en inclusion dans la couche d'oxyde de fer.

Étant donné l'importance pratique du problème de l'oxydation des aciers, ces études sont étendues actuellement à de nombreux éléments : Mn, Si, ...

Ces études apportent aux chercheurs et aux ingénieurs de fabrication des renseignements précis sur le rôle spécifique des différentes additions ou impuretés : il faut se souvenir que ce rôle spécifique d'un élément donné peut être profondément modifié par la présence d'un autre élément et que dans un certain nombre de cas, il est indispensable d'étudier les effets de couple d'éléments : tel est le cas de Mn et S dans les aciers.

V. Applications des métaux de haute pureté

Les métaux de haute pureté ont une incidence sur le plan technique soit directement du fait de l'utilisation de certaines de leurs caractéristiques, soit par leur mise en œuvre dans la recherche métallurgique, en particulier dans le cas des alliages.

A. Applications directes

1. Du fait de la résistance électrique

Un domaine où l'utilisation des métaux de haute pureté est envisagée à l'heure actuelle est celui des applications en électrotechnique, du fait de leur très haute conductivité aux basses températures. Pour le choix du métal, le premier critère est évidemment la valeur absolue de la résistivité résiduelle; mais il en est d'autres : la température à laquelle la résistivité idéale n'est plus prépondérante (cette température est d'autant plus élevée que la température de Debye est plus élevée elle-même), l'effet de magnéto-résistance lorsque le métal est soumis dans son utilisation à un champ magnétique intense. L'aluminium et le béryllium ont été retenus pour des essais, ainsi que le cuivre dont la résistivité à basse température est fortement abaissée par un traitement d'oxydation.

Il est évident que ces matériaux « superconducteurs » sont en compétition avec les « supraconducteurs » : bien sûr ces derniers ont une résistivité nulle en dessous de leur point de transition, mais ce point est toujours situé en dessous de 20 °K, ce qui est un grave inconvénient. En fait, les deux types de matériaux peuvent être conjugués : les fils supraconducteurs sont pris dans une matrice métallique ayant une haute conductivité électrique.

Les principales possibilités d'utilisation des superconducteurs sont :

- des électroaimants cryoconducteurs pour champs forts ou rapidement variables déjà réalisés,
- des câbles cryoconducteurs, actuellement à l'étude, mais les supra-conducteurs semblent plus économiques,
- des transformateurs cryoconducteurs sont à l'étude — intéressant pour réduire l'encombrement puisque la puissance unitaire est augmentée.

2. Du fait de leur extrême pureté

Les métaux entrant dans la constitution de semi-conducteurs par exemple Mg pour MgTe doivent être très purs, tout au moins quant à certains éléments, notamment les métaux de transition et les lanthanides. Ces métaux en effet, ont un moment permanent qui perturbe à longue distance, les caractéristiques électroniques.

B. Applications indirectes

De même que la haute pureté permet de connaître les vraies propriétés des métaux, de même cette haute pureté permet d'atteindre les vraies propriétés des alliages, des phases semi-métalliques : carbures, nitrures, ...

1. Aciers inoxydables

La structure des aciers inoxydables très purs est très différente de celle des aciers industriels de même composition nominale. Par exemple, la structure d'un acier 18-8 de haute pureté n'est pas austénitique mais au contraire complètement martensitique, avec une structure cubique centrée. Ceci résulte de l'absence presque complète d'impuretés, notamment le carbone et l'azote qui tendent à stabiliser la structure cubique à faces centrées.

Avec des teneurs en nickel plus élevées (par exemple avec des aciers 18-10) il est possible d'obtenir des structures mixtes austéno-martensitiques avec des propriétés mécaniques intéressantes.

D'autre part, les aciers austénitiques très purs ne sont pas sensibles à la corrosion sous tension dans les solutions bouillantes de chlorure de magnésium, alors que les aciers industriels sont très sensibles à ce phénomène.

2. Le carbure Fe_3C

Les caractéristiques de ce carbure sont d'une importance capitale pour la physico-chimie des aciers. La synthèse de ce carbure à partir du fer de haute pureté a permis d'établir :

— que la température de décomposition se situait vers 480° — que des éléments comme Mn, Mo, S, le stabilisaient, que d'autres éléments comme Ni, Co, Si le destabilisaient;

— que les propriétés physiques, notamment le point de Curie s'en trouvaient peu affectées;

— que le coefficient de partage entre la matrice ferritique et le carbone, d'un élément donné, variait en fonction de la température, ce qui a permis d'expliquer que, dans certains cas, des « cémentites » différentes de composition puissent prendre naissance au cours du refroidissement. Le manganèse notamment, voit son coefficient de partage varier nettement en fonction de la température.

Lors du revenu des aciers trempés, plusieurs phases carburées apparaissent entre autres un carbure Fe_3C_2 , plus ou moins substitué sur le fer par des éléments métalliques.

3. Le supraconducteur V_3Si

Il présente à très basse température une évolution structurale : de cubique, il devient quadratique. Cette évolution n'apparaît que pour

un matériau de haute pureté où le rapport stœchiométrique 1 : 3 est strictement respecté.

Il serait possible d'énumérer bien d'autres applications des métaux de haute pureté, mais accumuler des exemples ne ferait qu'allonger cet exposé, sans apporter d'éléments nouveaux.

Conclusions

Les conclusions que je retiendrai sont :

1. La préparation de métaux de haute pureté a donné un nouvel essor aux études fondamentales sur l'état métallique et renouvelé des problèmes que l'on pensait définitivement réglés. Elle a poussé les chercheurs à reprendre, sur des matériaux de haute pureté, des études physicochimiques exécutées jusqu'ici sur des phases de pureté inconnue, qu'il s'agisse d'alliages ou de phases intermétalliques ou semi-métalliques.

2. Les métaux de haute pureté ont apporté à l'industrie des solutions à certains problèmes et surtout révélé aux ingénieurs de fabrication les effets spécifiques des impuretés présentes ou des additions volontairement effectuées.

Ainsi, il ne sera pas nécessaire de mettre en œuvre industriellement, des métaux ou alliages de haute pureté qui sont extrêmement coûteux et produits en quantité réduite, mais des matériaux dans lesquels auront été éliminées certaines impuretés néfastes pour l'emploi envisagé.

La course à la pureté à laquelle je faisais allusion dans l'introduction se solde par un apport très substantiel aux connaissances fondamentales et aux possibilités d'application des métaux et alliages.

Les réacteurs nucléaires à sels fondus

par Pierre Faugeras

(Centre d'Études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses*)



Les réacteurs nucléaires à sels fondus présentent de sérieux avantages dans le domaine économique: sécurité, utilisation des ressources naturelles, par rapport aux réacteurs nucléaires classiques à combustible solide. Ces avantages sont dus principalement à la nature liquide et à la température élevée du combustible.

En particulier, le combustible se prête à un traitement chimique continu, éliminant les éléments absorbants et conduisant à des performances neutroniques exceptionnelles.

Dans ce réacteur de technologie simplifiée, les problèmes tournent autour de la chimie des sels fondus, aussi bien dans le domaine des matériaux (corrosion) que dans la purification continue du sel.

Les sels combustibles utilisés sont des fluorures d'uranium, plutonium, thorium en mélange avec d'autres fluorures, abaissant le point de fusion (par exemple: fluorure de lithium, fluorure de béryllium) dans le cas des réacteurs « thermalisés », des mélanges de chlorures d'uranium-plutonium avec d'autres chlorures pour abaisser le point de fusion (par exemple: chlorure de potassium, de sodium, de magnésium) dans le cas des réacteurs rapides.

Des procédés de traitement continu de ces sels, pour éliminer les produits de fission absorbants, sont proposés. Il s'agit essentiellement de systèmes utilisant la volatilisation de l'uranium et du plutonium sous forme d'hexafluorures et les échanges entre une phase saline et une phase métallique en contre-courant.

L'adoption de ces réacteurs entraînerait forcément un développement considérable de la chimie des sels fondus.

I. Généralités sur les réacteurs

Un réacteur nucléaire est un système qui entretient des réactions nucléaires, assure la production, le transfert et l'utilisation de l'énergie calorifique des réactions.

Les réactions nucléaires entretenues sont de deux sortes :

a. Les réactions de fissions qui s'effectuent à partir d'éléments lourds appelés *fissiles* comme ^{235}U qui se trouve dans la nature Pu et ^{233}U synthétiques, obtenus respectivement à partir de ^{238}U et Th tous les deux naturels, par exemple :

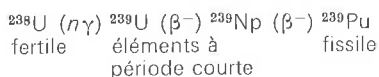


Ces réactions entretiennent un flux de neutrons dans le système.

* Division de chimie, Département de génie radioactif.

De ces 2,5 n , au moins 1 neutron sert à maintenir les réactions de fission.

b. Les réactions d'absorption qui s'effectuent à partir d'éléments qui se trouvent dans le réacteur et qui ne conduisent pas à la fission. Une partie des 2,5 n sont absorbés en pure perte par les éléments de structure du réacteur, inévitablement. Les neutrons disponibles peuvent alors être utilisés pour la fabrication d'autres fissiles à partir d'éléments lourds appelés « fertiles » comme ^{238}U ^{232}Th que l'on mélange aux fissiles, par exemple :



Les réacteurs qui fonctionnent avec ces mélanges fertile-fissile sont appelés *convertisseurs* dans le cas où la production de fissile est inférieure à la consommation, et *surgénérateurs* quand la production est plus grande que la consommation.

Les réacteurs qui utilisent les neutrons à leur énergie d'origine (2 Mev de moyenne) sont dits « rapides ». Si le réacteur grâce à la présence d'éléments modérateurs (faible masse atomique, faible absorption neutronique) fonctionne avec des neutrons d'énergie voisine de l'énergie d'agitation thermique des molécules (0,02 ev moyenne) il est appelé « thermique ».

On caractérise les réactions nucléaires par la *section efficace*, dans le cas d'absorption simple σ et dans le cas d'absorptions suivies de fission (σ_f), elle a les dimensions d'une surface.

On caractérise les performances neutroniques d'un réacteur par la valeur de son *investissement spécifique en fissile* exprimé en kg de fissile immobilisé dans tout le cycle pour produire 1 MW électrique (ls) de son facteur de conversion (< 1) ou surgénération (> 1) qui est le rapport du nombre d'atomes de fissiles formés par atome de fissile détruit (fc ou fs).

En milieu thermique, les σ sont grandes ce qui revient à diminuer les ls, mais les σ sont aussi importantes, ce qui revient à diminuer les fc ou fs . En milieu rapide, au contraire, les σ sont petites mais les σ diminuent beaucoup plus que les σ d'où un fc ou fs important.

Les éléments fertiles et fissiles appelés *combustibles* sont utilisés dans les réacteurs sous forme solide (métal, alliage, oxyde, carbure...) ou liquide (solutions aqueuses, suspensions, métaux fondus, sels fondus).

Les réacteurs qui utilisent les combustibles solides sont développés à l'échelle industrielle et certains assurent des productions d'énergie de près de 1 000 MW électrique par unité. Dans ces réacteurs, les combustibles solides sont gainés d'acier inoxydable ou d'alliage au zirconium afin de les isoler chimiquement du fluide caloporteur. Ces éléments combustibles se présentent sous la forme de réseaux de cylindres, anneaux, faisceaux de plaques ou d'aiguilles entre lesquels circule à grande vitesse le fluide caloporteur qui peut être du gaz (CO_2 , He) ou du liquide (Na, H_2O ...).

Au cours de la marche du réacteur, le combustible évolue du fait de l'apparition des produits de fission dans le réseau. Un traitement chimique périodique du combustible est nécessaire :

pour éliminer les produits de fission qui diminuent la réactivité du réacteur par absorption parasite de neutrons et qui déforment les éléments combustibles solides jusqu'à la rupture de la gaine ; pour recycler les fertiles et fissiles restant dans le réacteur.

L'ensemble : manutention du combustible, stockage, transport, traitement chimique, refabrication des éléments combustibles solides est appelé « cycle du combustible ». Cet ensemble est très lourd et très complexe du fait de la nature radioactive et toxique du combustible (protection contre les rayons γ et α), il intervient de façon sensible sur le coût du kWh non seulement par les frais d'investissement et fonctionnement qu'il entraîne mais aussi par la quantité de fissile qu'il immobilise hors du réacteur.

Les réacteurs à combustibles liquides ont été envisagés à peu près en même temps que les réacteurs à combustibles solides mais n'ont pas été aussi heureux dans leur développement, aucun n'a dépassé le stade du réacteur expérimental à faible puissance, la plupart ont été abandonnés pour des raisons très diverses, un seul est resté du fait de ses qualités intrinsèques exceptionnelles : les réacteurs à sels fondus qui devraient s'affirmer dans un proche avenir. Ses avantages sont dus principalement à la nature liquide du combustible, à sa température d'utilisation (600 à $> 1\ 000$ °C) et à son inertie chimique.

En effet, sa nature liquide permet :

a. Un ajustage continu de fissile dans le sel (pas de réserve de réactivité), une élimination continue des produits de fission les plus absorbants, la possibilité d'utiliser le combustible comme fluide caloporteur (absence de structures internes absorbantes). Ces possibilités conduisent à des performances neutroniques maximum.

b. Un système de réacteur simple, pas de déchargement de combustible, pas de composant sous pression, cycle du combustible réduit (pas de transport, de traitement chimique de haute performance, pas de refabrication de combustibles...).

La possibilité d'atteindre de hautes températures donne accès à de bons rendements de transformation en énergie électrique, à l'utilisation pour la chimie des hautes températures, à la fabrication d'hydrogène à partir de l'eau.

Du point de vue de la sécurité les réacteurs à sels fondus sont aussi avantagés : pas de pression, pas d'éléments susceptibles de réagir violemment dans l'eau ou avec l'air. Le fort coefficient de dilatation des sels en font un système autostable et les possibilités d'interventions en cas d'incident sont multiples et efficaces (vidange, empoisonnement homogène...).

II. Description des réacteurs à sels fondus ayant fonctionné et en projet

Les réacteurs à sels fondus ayant fonctionné sont au nombre de deux et tous les deux sont américains.

L'histoire commence en 1947 au centre d'Oak Ridge aux U.S.A. où l'on envisage de tels réacteurs pour la confection de moteurs d'avion.

Ainsi naît l'A.R.E. (Air Craft Reactor Experiment), prototype de 2,5 MW thermiques qui démarre en 1952.

Le sel combustible est constitué par un mélange de fluorures : FNaF_4Zr , UF_4 qui circule dans des tubes d'inconel eux-mêmes situés dans un bloc de béryllium qui joue le rôle de modérateur.

Ce réacteur fonctionne sans ennui à 860 °C à pleine puissance avec une remarquable stabilité. Il s'arrête et le projet est abandonné en 1957, le « moteur nucléaire » n'étant plus envisagé pour des raisons de sécurité.

Avant l'abandon de l'A.R.E. en 1957 on songe déjà à l'application du système pour la production d'électricité ainsi, il est décidé en 1960 la construction d'un réacteur expérimental le M.S.R.E. (Molten Salt Reactor Experiment) de 8 MW thermique.

Ce réacteur thermique et convertisseur, utilise un mélange de sels : 66 % mol ^7LiF , 29 % BeF_2 , 5 % ZrF_4 , 0,2 % UF_4 . Li étant à 99,99 %, ^7Li et U à 30 % ^{235}U . Un graphite de haute densité et faible porosité est utilisé comme modérateur. Le sel combustible joue le rôle de caloporteur, il sort de la cuve à 665 °C, et cède ses calories à un autre caloporteur intermédiaire de composition 66 % ^7LiF , 34 % BeF_2 par l'intermédiaire d'un échangeur. Le sel combustible entre dans la cuve à 625 °C. Tous les appareils sont en hastelloy N (alliage à base FeNiMoCr) accessibles et démontables par télémanipulation.

Le schéma de la figure 1 montre les principaux appareillages du M.S.R.E.

Le circuit primaire qui comprend la cuve (\varnothing 1,5 m, hauteur 2,4 m), la pompe de transfert ($300\ \text{m}^3\ \text{h}^{-1}$) et l'échangeur primaire (25 m^2 de surface d'échange). La cuve est remplie d'un assemblage de 500 barres de graphite. Le sel circule dans un trou central, dans chaque barre et dans des canaux périphériques ménagés entre les barres. Le sel combustible est couvert d'un volume d'hélium maintenu à 1,3 atmosphère).

Le circuit secondaire qui passe par l'échangeur primaire comprend une pompe, un radiateur qui permet l'élimination des calories à la cheminée grâce à des ventilateurs qui assurent un débit de $12\ 000\ \text{m}^3\ \text{h}^{-1}$ d'air.

Le circuit de stockage : composé de 3 cuves de 2 m^3 et d'un circuit de vidange du circuit primaire. Il y a aussi une cuve et un circuit de vidange pour le circuit secondaire.

Le système de contrôle : l'ajustage grossier de la réactivité est assuré par addition périodique de tétrafluorure d'uranium au sel combustible alors que l'ajustage fin est assuré par des barres absorbantes de contrôle.

L'installation de traitement du sel irradié : est composé d'une cuve où l'on peut faire buller du fluor, d'une série de tours d'absorption à fluorure de sodium solide pour la purification de l'hexafluorure d'uranium et d'un système d'absorption des effluents gazeux.

A partir de la date de divergence du réacteur en juin 1965 jusqu'à l'arrêt en décembre 1969, on peut distinguer dans l'exploitation trois périodes :

a. de 1965 à 1967 le réacteur fonctionne 15 mois avec de l'uranium enrichi en ^{235}U . A la fin de cette période le sel est vidangé et l'uranium récupéré sous forme d'hexafluorure. Le sel est recyclé avec les produits de fission et le plutonium produit à partir de l'uranium, et l'on recharge avec ^{235}U ;

b. de 1967 à 1969 le réacteur fonctionne 15 mois avec ^{233}U ;

c. quelques mois avant l'arrêt définitif : on arrête l'alimentation en ^{233}U que l'on remplace par du plutonium.

Le réacteur a ainsi marché à 80 % de son temps, avec trois combustibles différents ce qui en fait, constitue une performance exceptionnelle.

Les réacteurs en projet peuvent être classés en deux catégories : Les réacteurs « Thermiques » développés principalement aux U.S.A., dans le style du M.S.R.E.

Les réacteurs épithermiques et rapides développés principalement en Europe.

A partir des résultats encourageants du M.S.R.E., le laboratoire d'Oak Ridge envisage un réacteur de puissance de 1 000 MWth : le M.S.B.R. (Molten Salt Breeder Reactor).

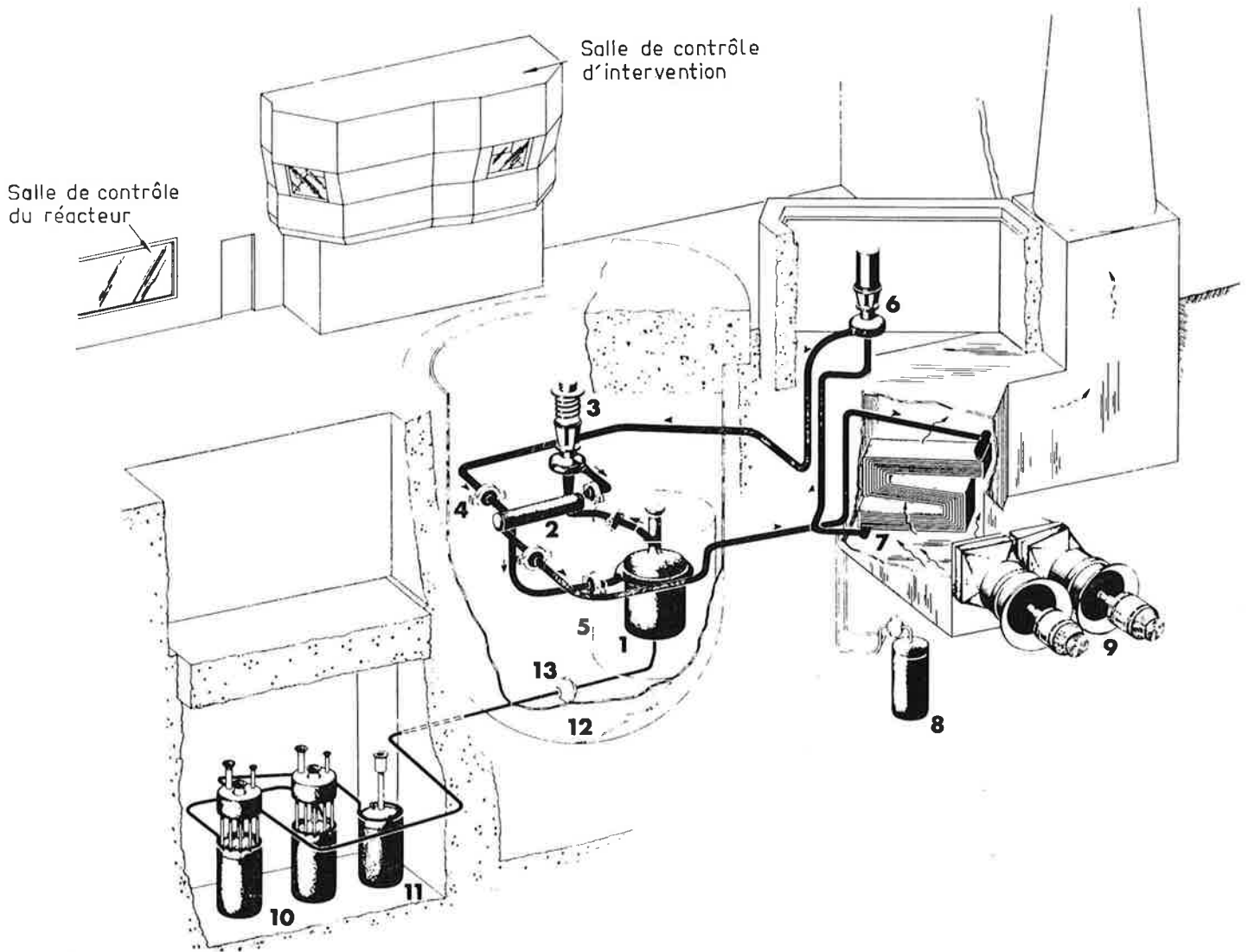


Figure 1. Schéma du M.S.R.E.

1. Cuve du réacteur. 2. Échangeur de chaleur. 3. Pompe sur le sel combustible. 4. Raccord à sel refroidi. 5. Écran thermique. 6. Pompe. 7. Radiateur. 8. Récipient de vidange du caloporteur. 9. Ventilateurs. 10. Récipient de vidange du sel combustible. 11. Récipient. 12. Cuve de sécurité. 13. Vanne à sel refroidi.

Ce réacteur dont le schéma est donné sur la figure 2 comporte un sel combustible et deux zones de modulation différentes. Le sel renferme à la fois le fissile et le fertile, sa composition est la suivante :

72 % mol FLi^7 , 16 % F_2Be , 12 % ThF_4 , 0,3 % UF_4 .

Le sel caloporteur secondaire est un mélange de fluoroborate et de

fluorure de sodium (8 mol %). Le modérateur est du graphite de haute densité du commerce, les appareils sont en hastelloy N.

La cuve du réacteur a un diamètre de 7,2 m, une hauteur de 6,5 m. Dans la zone centrale (cœur) on a un rapport volumique de sel par rapport au graphite de 13 %. Dans la zone périphérique, sur 30 cm d'épaisseur, un rapport de 47 % autour de cette dernière zone se trouve une épaisseur de réflecteur en graphite de 45 cm. La densité de puissance dans le cœur : 75 kW dm^{-3} a été choisie pour assurer au graphite une vie de 4 ans. Des appareils de maintenance sont prévus pour changer la totalité du graphite au bout de cette période. Puissance et température sont réglées grâce à des barres de graphite verticales mobiles qui agissent sur la modulation. A l'arrêt on vidange le sel combustible dans des récipients de stockage.

Le sel combustible sort du réacteur à 700°C et se répartit en 4 boucles qui comportent chacune une pompe de $3\,600 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ et un échangeur. Quatre circuits secondaires au fluoroborate récupèrent les calories dans 4 échangeurs, ces 4 circuits comportent chacun une pompe à débit variable et plusieurs générateurs de vapeur. Issue de tous les générateurs de vapeur des 4 boucles, la vapeur se concentre sur un seul ensemble turboélectrique de 1 200 MWe.

A ce réacteur on associe un ensemble de traitement chimique qui assure entre autre le piégeage des gaz de fission et le maintien de la concentration en protactinium et terres rares à une valeur minimum dans le réacteur.

Les gaz krypton, xénon, tritium sont entraînés par de l'hélium au niveau des pompes du circuit primaire filtrés et traités pour séparer ces gaz. Le circuit correspond à un passage de la totalité du sel combustible toutes les 50 secondes.

Pour le protactinium et les terres rares on travaille sur un débit de sel de 200 l. h^{-1} qui correspond au passage de la totalité du sel tous les 10 jours. Le procédé employé est basé sur la volatilisation de l'uranium sous forme d'hexafluorure et les échanges sel-métal réducteurs en contre-courant.

Les performances attendues de ce réacteur sont les suivantes : rendement de conversion en énergie électrique 44 %, facteur de surgénéra-

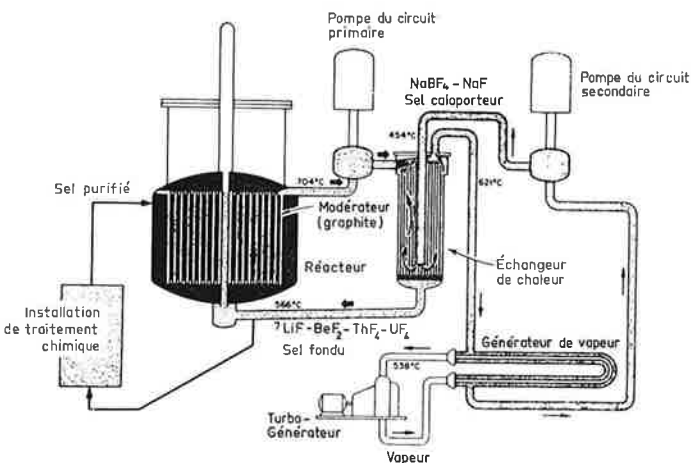


Figure 2. Schéma du M.S.B.R.

M.S.B.R. avec 1 sel (contenant U et Th) et deux zones. Puissance 1 000 MWe. Rendement thermique 44 %. Débit du sel à travers l'échangeur : $210 \text{ m}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$, dans l'installation de traitement chimique : 3 l. mn^{-1} .

Tableau 1.

	M.S.R.E.	M.S.T.R.		M.S.B.R. vers les années 1985-1990	M.S.B.R. vers les années 1990-2000
		Initial	Final		
Puissance MWth	8	60	560	2 250	2 100
Puissance MWe			250	1 000	1 000
Densité de puissance maxi W cm ⁻³	6	6	70	70	100
Température maxi du sel (°C)	650	650	700	700	800
Température mini du sel (°C)	630	630	570	570	570
Débit du sel l s ⁻¹	75	565	1 020	4 000	2 000
Traitement chimique du sel	non	par charge	continu	continu	continu
Facteur de surgénération			1	1,07	1,08
Temps de doublement en années				20	10
Immobilisation en fissile (kg)	30	—	—	1 500	820
Température de la vapeur (°C)			540	540	540
Pression de la vapeur (kg cm ⁻²)			265	265	265
Durée de vie du réacteur	4	15	15	30	30
Puissance spécifique moyenne MWth/kg de fissile	246	250	1 000	1 500	2 600

Tableau 2.

Type de réacteur	Réacteurs rapides utilisant les chlorures		Réacteurs utilisant les fluorures	
Systèmes d'évacuation des calories	Échangeur extérieur	Échangeur interne	Échangeur externe	
Système	Pu ²³⁸ U	Pa ²³⁸ U	Système ²³⁸ U/Th	Système ²³⁸ U ²³⁸ U/Th
Nature du fluide caloporteur	Sel, Pb au He	Sel « fertile »	Sel de base (F, Li, F ₂ Be)	Sel de base
Nature du matériau du circuit primaire	Mo	Mo	Nb	Nb
Température du réacteur :				
entrée	De 6 à 800 °C	800	900	900
sortie	De 4 à 600 °C	750	700	700
Inventaire spécifique du fissile (kg/MWe)	4	2,5	4	4
Facteur de surgénération	1,3	1,2-1,4	1,08	1,2-1,3
Temps de doublement	25	9-12		25 minimum

tion 1,06-1,07, masse spécifique de fissile par MWe : 1,5 kg (y compris le circuit chimique), un temps de doublement * de 21 ans. Un programme de développement a été conçu par la Société Ebasco (Tableau 1) qui prévoit un réacteur intermédiaire de 250 MWe, un premier réacteur industriel de 1 000 MWe en 1985 et un réacteur plus futuriste pour l'an 2000 qui aurait des performances très poussées et qui assurerait un temps de doublement * de 10 ans.

En Europe, de 1962 à 1966 un groupe d'Allemands du centre de Julich sous la direction de Kasten du Laboratoire d'Oak Ridge aux U.S.A. se consacre à l'étude des réacteurs à sels fondus, en milieu fluorure mais sans modérateur. Le système est plus simple (pas de graphite) mais les faibles σ_f conduisent à un investissement spécifique plus fort. Néanmoins les performances attendues sont également dignes d'intérêt surtout si l'on emploie le mélange ²³⁸U, Th, ²³⁸U. Depuis 1965 un groupe d'Anglais du centre de Harwell et de Winfrith, et depuis 1971 un groupe de Suisses du Centre de Zurich travaillent sur les systèmes « rapides » qui utilisent des chlorures d'uranium et de plutonium dilués dans des chlorures alcalins. On peut faire la même remarque que pour les réacteurs en milieu fluorure en ce qui concerne la simplicité de conception et les performances. Les systèmes permettent des puissances spécifiques très élevées (plusieurs MWth dm⁻³). Pour ces puissances utilisées il est nécessaire de récupérer les neutrons qui s'échappent de la cuve. Aussi prévoit-on autour de cette cuve qui constitue le cœur du réacteur, une circulation de sel ne contenant que des éléments fertiles pour récupérer les neutrons. On peut aussi imaginer un réacteur avec échangeur de chaleur dans la cuve même avec un sel « combustible » immobile et un sel « fertile » qui entraînent les calories hors du réacteur. Ce dernier système permet de diminuer beaucoup l'immobilisation spécifique en fissile. Le tableau 2 résume les performances espérées pour ces différents types de réacteur.

Enfin depuis 1972 on travaille en France au Commissariat à l'Énergie Atomique en collaboration avec la Société Pechiney Ugine Kuhlmann

* Temps au bout duquel le réacteur produit la quantité de fissile nécessaire au démarrage d'un autre réacteur.

sur les réacteurs thermiques et épithermiques à haute température (> 1 000 °C) pour l'industrie chimique et éventuellement la production d'hydrogène à partir de l'eau. A cet effet un circuit primaire entièrement en graphite est à l'étude.

III. La chimie des réacteurs à sels fondus

III.1. Le choix du sel et des matériaux

Le sel ou plutôt le mélange de sels utilisé doit satisfaire à un certain nombre d'exigences :

Neutroniques : faibles absorptions pour les éléments autres que les fertiles et fissiles et en plus, faible pouvoir modérateur dans le cas où l'on est en milieux neutrons rapides.

Physiques : faible point de fusion, tension de vapeur et viscosité, au contraire forte conductivité et capacité thermique.

Chimiques : bonne stabilité à température élevée et sous irradiation, forte capacité de dissolution de U, Pu, Th et P.F, faible corrosion des matériaux de structure.

En tant qu'élément métalloïdique, seuls le fluor en milieu thermalisé, le chlore enrichi à 95 % en ³⁷Cl en milieu rapide, satisfont à ces critères. En milieu fluorure, le thorium est utilisé sous forme ThF₄, le plutonium sous forme PuF₄ ou PuF₃, l'uranium sous forme UF₄; le trifluorure UF₃ est instable à haute température à cause de l'équilibre :



Ces sels ne peuvent être envisagés seuls étant donné leur point de fusion élevé. Les éléments métalliques susceptibles, sous forme fluorure, d'accompagner les sels d'uranium, plutonium ou thorium se limitent au mélange fluorure de Be qui apporte sa fusibilité mais aussi sa viscosité, fluorure de Li (à condition d'avoir seulement 5/10 000 de ⁶Li) qui apporte sa fluidité.

En milieu chlorure, l'uranium et le plutonium sont utilisés sous la

forme de leur trichlorure UCl_3PuCl_3 (les valences supérieures sont trop volatiles) en mélange avec des chlorures de Na, K, Ca ou Mg (pour les réacteurs rapides).

Le tableau 3 donne deux exemples de composition de sels adoptés pour deux projets de réacteurs à sels fondus. Ces mélanges de sels peuvent être utilisés à des températures très élevées ($> 1\ 000\ ^\circ C$) sans décomposition chimique ou radioactive sensible et avec des tensions de vapeur bien inférieures à l'atmosphère.

Tableau 3.

Composition en mole %	LiF : 71,7 BeF ₂ : 16 ThF ₄ : 12 UF ₄ : 0,3	NaCl : 45 KCl : 25 PuCl ₃ : 5 UCl ₃ : 25
Propriétés physiques :		
Température de liquidus	500 °C	550 °C
Densité	3,35 g/cm ³	3 g/cm ³
Chaleur spécifique	0,324 cal/g°C	0,3 cal/g°C
Viscosité	12 centipoises	7 centipoises
Pression de vapeur	< 0,1 torr	< 0,1 torr
Conductivité thermique	0,012 W/°C cm	0,007 W/°C cm

Les matériaux du circuit primaire doivent satisfaire à un certain nombre de critères :

Neutronique : peu absorbant, surtout si cette absorption conduit à des particules α (fragilisation).

Chimique : résistance d'une part à l'oxydation de l'air, d'autre part au sel, compte tenu de l'accumulation éventuelle de certains produits de fission.

Mécanique : facilité de mise en œuvre, propriétés mécaniques pas trop dégradées par la température et l'irradiation.

Les aciers inoxydables du type 316 répondent à ces exigences jusqu'à 650 °C, température à partir de laquelle ses propriétés mécaniques se dégradent. Les hastelloy, notamment l'hastelloy N* avec addition de niobium (dispersant du bore) et de titane (empêchant la corrosion due au tellure produit de fission), peuvent être employés jusqu'à la température de 800 °C.

Si l'on veut aller plus haut, il est nécessaire de s'adresser à des couples de matériaux l'un résistant au sel à haute température, l'autre grâce à un gradient de température assuré par un isolant, résistant à l'air à moyenne température.

Par exemple :

{ Niobium ou molybdène Circulation de sel ou isolant thermique	vers le sel
	pour la chute de température
{ Acier inox ou hastelloy N	vers l'air
{ Graphite non poreux Graphite expansé	vers le sel
	pour la chute de température
{ Acier inox	vers l'air

Dans le cas des alliages à base de Ni, on a avantage à éliminer toute trace d'oxygène et soufre dans le sel et les composés moins électro-positifs que les constituants du matériau. En fait, c'est l'uranium qui règle le potentiel du sel, et il peut y avoir interaction du fluorure UF₄ avec les éléments des matériaux, sur le chrome en particulier, selon l'équilibre : ${}_2UF_4 + Cr \rightleftharpoons CrF_2 + {}_2UF_3$ qui donne une possibilité de transfert de chrome des points chauds aux points froids du circuit primaire. Dans le cas des fluorures, le maintien d'une petite quantité de UF₃ dans le sel tel que par exemple : $\frac{UF_4}{UF_3} = 100$ permet d'éliminer

pratiquement le phénomène de corrosion qui reste de l'ordre de quelques centièmes de millimètre par an. Il est donc important de contrôler le rapport $\frac{U^3}{U}$, que l'on ajuste par des additions de béryllium métallique.

Du point de vue mise en œuvre, les hastelloy et le niobium ne posent pas de problème d'usinage et chaudronnage, le molybdène par contre reste fragile à la soudure. Quant au graphite, la mise en œuvre est délicate, mais ne semble pas rencontrer d'impossibilité.

Le matériau modérateur doit résister à la corrosion due au sel, doit être peu poreux afin d'éviter la pénétration du sel et limiter l'absorption de xénon, il doit résister aux radiations. Seul le graphite peut convenir, la corrosion par le sel est négligeable mais il est poreux et ses dimensions évoluent sans irradiations. Le graphite, en effet, soumis aux radiations, subit une contraction élastique, puis une dilatation avec apparition de fissures. On admet donc que la durée pratique d'utilisation du graphite va du point 0 au moment où il reprend ses dimensions initiales. A titre indicatif pour une température de 700 °C,

* Alliage à base de Ni, Mo, Cr.

une puissance spécifique de réacteur de 75 kW l⁻¹, un graphite classique tel le H 364 dure 4 ans; un graphite POCO AXF dure 6 ans; les graphites spéciaux (variétés allotropiques orientées) durent jusqu'à 12 ans.

Inversement, si l'on veut éviter le déchargement du graphite du réacteur, qui pourrait vivre 30 ans, il faut limiter la puissance spécifique du réacteur à 8 kW l⁻¹ avec H 364 à 24 pour les graphites spéciaux. Pour limiter l'absorption du xénon qui possède un isotope très absorbant de neutron, le graphite doit être non poreux. On peut atteindre des porosités voisines de 13 % (densité 1,8-1,9) par imprégnation successive de résines ou décomposition de gaz carboné à haute température.

III.2. Le traitement chimique

III.2.1. Évolution du sel

Le sel évolue au cours de l'irradiation, il y a en particulier formation de produits de fission (dont le tableau 4 donne un ordre de grandeur des quantités totales et relatives fonction de la puissance intégrée du réacteur), que l'on peut classer en 3 catégories selon leur comportement.

a. Les produits de fission gazeux : il s'agit du krypton, xénon, tritium. Au tritium de fission s'ajoute, dans le cas des fluorures, le tritium formé par absorption neutronique sur le lithium et le béryllium. Ces gaz sont très peu solubles dans le sel et d'autant moins que la température est élevée, ils peuvent être entraînés facilement par un gaz comme l'hélium hors du réacteur.

Dans le cas du réacteur thermalisé en milieu fluorure une petite fraction de xénon qui comporte un isotope très neutrophage peut rester absorbé sur le graphite, d'où l'intérêt d'utiliser un graphite compact

Tableau 4 : pourcentage de produits de fission générés dans un combustible d'oxyde mixte UO₂, PuO₂ soumis à un flux de neutron rapides.

La quantité de produits de fission formés dans un réacteur est, en gros, proportionnelle à la « puissance intégrée » du réacteur.

En première approximation :
1 MW thermique produit 1 g de P.F. par jour.
Les réacteurs immobilisent de l'ordre de 0,75 à 2,5 kg de fissile pour assurer la production de 1 MW thermique. On peut donc à partir de ces derniers obtenir un ordre de grandeur de la quantité de P.F. produits par rapport aux fissiles.

Nature des éléments (mélange isotopique)	Pourcentage par rapport au poids total de P.F.	Présence d'isotopes radioactifs susceptibles de créer des problèmes de stockage	
		Nature	Période
Kr	0,5	⁸⁵ Kr	10 ans
Rb	0,5	⁹⁰ Sr	23 ans
Sr	1,3		
Y	0,5		
Zr	8		
Mo	11		
Tc	2,5		
Ru	11	¹⁰⁶ Ru	1 an
Rh	2,5		
Pd	6		
Ag	0,5		
Te	2		
I	1		
Xe	12		
Cs	10	¹³⁷ Cs	30 ans
Ba	3,5		
Terres rares	26,5	¹⁴⁷ Pm ¹⁴⁴ Ce	2,6 ans 284 jours

Dans le cas où l'on utilise des alliages à base de nickel une grande partie du tritium diffuse à travers les parois des échangeurs et se retrouve à la turbine. On peut éviter cette migration soit en déposant une couche de molybdène sur les parois de l'échangeur côté sel ou en assurant la formation d'un film d'oxyde du côté eau s'il s'agit d'un générateur de vapeur. D'autres solutions sont envisageables notamment l'utilisation d'un échangeur à lit fluide ou le tritium reste piégé dans le gaz de fluidisation, d'où il peut être retiré.

b. Les produits de fission plus réducteurs que l'uranium et le plutonium, les métalloïdes.

Ce sont les alcalins (CsRb), les alcalino-terreux (SrBa), les terres rares, l'yttrium, le zirconium pour les éléments métalliques, l'iode

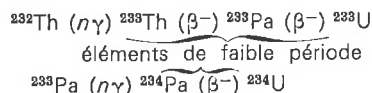
et le brome pour les éléments métalloïdiques. Ces éléments restent en solution dans le sel où ils sont en fait, très solubles. Les moins solubles, les terres rares ne risquent de précipiter qu'au bout de 6 ans de fonctionnement d'un réacteur thermalisé en milieu fluorure.

c. Les produits de fission plus nobles que l'uranium et le plutonium. Il s'agit essentiellement de ruthénium, rhodium, palladium, niobium, molybdène, technécium, tellure qui restent en suspension dans le sel sous forme d'une fine poussière métallique. Une partie de ces particules est entraînée sous forme de poussières avec les gaz, l'autre se dépose sur les parois du circuit primaire.

Outre les produits de fission il se forme : dans le cas d'utilisation du couple $^{233}\text{U}-\text{Th}$, du protactinium qui est un élément intermédiaire dans la formation de ^{233}U à partir du thorium ; dans le cas d'utilisation du couple $^{238}\text{U}-\text{Pu}$, des transuraniens divers : le neptunium qui a un comportement semblable à l'uranium, l'américium, le curium qui ont un comportement analogue à celui des terres rares.

III.2.2. Intérêt du traitement chimique

Dans le cas des fluorures, en réacteur thermalisé on a intérêt à économiser au maximum les neutrons c'est-à-dire éviter les absorptions parasites qui ne conduisent ni à la fission ni à la production d'élément fissile pour conserver un investissement spécifique de fissile faible et un facteur de surgénération maximum. En effet, dans ce domaine d'énergie des neutrons, les valeurs correspondantes à l'absorption parasite des neutrons est élevée. On a donc intérêt à limiter la concentration des produits de fission qui présentent de fortes tendances à l'absorption des neutrons en pure perte soit : le xénon, les terres rares. Pour rendre négligeable cette absorption devant l'absorption faible mais inévitable du modérateur il faut traiter le cœur, en 10 secondes en ce qui concerne le xénon, en 30 jours en ce qui concerne les terres rares. On a intérêt aussi à éliminer le protactinium aussitôt qu'il se forme, à le laisser décroître en ^{233}U en dehors du réacteur et recycler ^{233}U ainsi formé. En effet ^{238}Pa absorbe des neutrons pour former ^{234}U sans intérêt :



pour rendre cette perte négligeable un traitement du cœur en 10 jours est nécessaire.

En milieu chlorure, pour les réacteurs rapides avec le couple $^{239}\text{Pu}-^{238}\text{U}$, les absorptions parasites sont plus négligeables car en énergie forte de neutrons les valeurs des absorptions parasites sont faibles. Toutefois un traitement est nécessaire pour éliminer le plutonium formé en excès. Ce qui fait traiter le cœur et/ou la couverture en une période de l'ordre de l'année ou quelques années par exemple.

Dans les deux cas il peut y avoir intérêt à traiter en continu pour limiter l'accumulation générale des produits de fission et notamment des plus dangereux (Cs, Sr, I) dans le circuit primaire pour minimiser les conséquences d'un accident éventuel sur ce circuit.

III.2.3. Le traitement chimique

Cas des fluorures

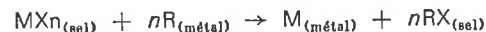
Le traitement chimique du sel à base de fluorure est développé au laboratoire d'Oak Ridge dans le cadre du projet du M.S.B.R.

L'injection de gaz inerte hélium peut être fait directement sur le circuit thermique qui assure largement le renouvellement du cœur toutes les 10 secondes, au niveau des pompes.

Les gaz se dégageant en un point haut, sont filtrés pour éliminer et récupérer les poussières de métaux nobles. Le gaz passe ensuite sur un catalyseur au palladium avec un peu d'oxygène pour transformer le tritium en eau que l'on piège sur tamis moléculaire. On peut séparer le krypton, le xénon, l'hélium par cryogénie, recycler l'hélium, stocker le krypton et utiliser le xénon pour usage domestique (plus de radioactivité après quelques jours de stockage).

Pour éliminer le protactinium et les terres rares du flux salin plusieurs méthodes ont été proposées : précipitation des oxydes, électro-déposition, extraction, réduction sélective dans un métal. C'est cette dernière méthode qui offre le plus d'avantages par ses bonnes performances (rendement, sélectivité) et sa mise en œuvre relativement aisée en milieu radioactif (uniquement des mouvements de liquide). La séparation par extraction réductrice est basée sur les différences de valeur d'oxydo-réducteur des éléments et leur solubilité dans le métal solvant.

La réaction peut être :



à laquelle on peut appliquer la loi de masse :

$$km = \frac{\text{M}_{(\text{métal})}}{\text{MXn}_{(\text{sel})}} \frac{(\text{RX})n_{(\text{sel})}}{\text{R}_{(\text{métal})}}$$

où M est l'élément métallique à extraire, MXn l'halogénure, n la valence du métal dans le sel, R le réducteur, X le fluorure ou le chlore. La distri-

bution des éléments entre la phase métallique et la phase saline peut être repérée par le coefficient de distribution

$$D = \frac{\text{fraction molaire de M dans la phase métal}}{\text{fraction molaire de M dans la phase saline}}$$

D dépend de la température et de la concentration en réducteur dans la phase métallique.

$$\log D = n \log X_R + \log K_m, K_m \text{ dépendant de la température.}$$

Le réducteur doit être sélectif et capable de réduire les métaux jusqu'au protactinium inclus, il ne doit pas rajouter d'élément étranger au milieu : le Li métallique est tout indiqué. Le solvant métallique doit être suffisamment noble pour ne pas intervenir dans la réduction, être suffisamment solvant des métaux réduits, avoir un point de fusion et une tension de vapeur basse et si possible intervenir dans la sélectivité : le bismuth rassemble toutes ces exigences.

Les courbes de coefficient de distribution pour les différents éléments engagés dans la séparation, en fonction de la concentration en lithium dans le bismuth entre la phase métallique, une phase fluore (FLiF_2Be) d'une part, une phase chlorure de Li d'autre part à 600-700 °C sont données sur les figures 3 et 4.

En milieu fluorure l'uranium se réduit avant le protactinium et les terres rares, une réduction de la masse d'uranium consommerait beaucoup de lithium il est donc préférable de l'éliminer par une autre méthode moins onéreuse et ne produisant pas de sel supplémentaire. La volatilisation de l'uranium sous forme d'hexafluorure par action de fluor à 600 °C permet d'éliminer l'uranium du sel à plus de 99 % et l'iode. Après séparation de l'iode-uranium par distillation on réduit l'hexafluorure d'uranium en tétrafluorure par l'hydrogène et recycle l'uranium dans le réacteur sous forme de tétrafluorure.

Débarassé du tétrafluorure d'uranium le sel peut être soumis à un contre-courant de bismuth légèrement chargé de lithium pour extraire quantitativement le protactinium, l'uranium restant et le zirconium produit de fission. Les autres produits de fission se sont pas extraits étant donnée la différence de valeur des coefficients de distribution.

$$\left(\frac{D_{\text{Pa}}}{D_{\text{terre rare}}} \neq 10^3 \right)$$

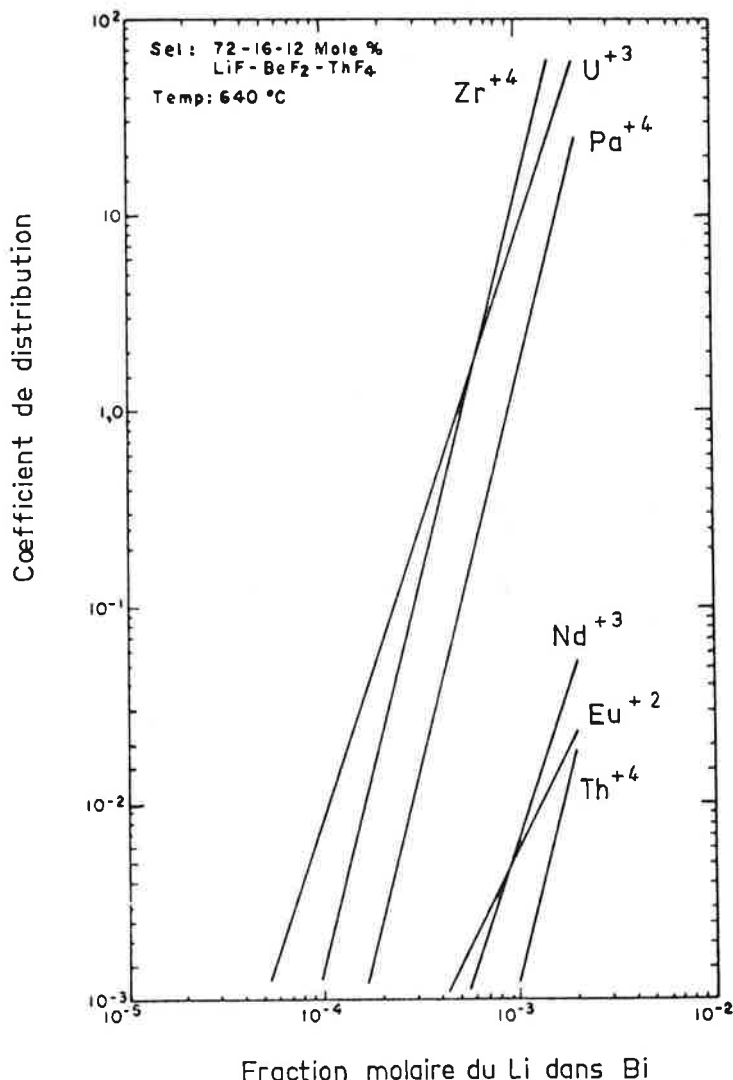


Figure 3. Distribution entre le sel combustible et Bi. (courbes établies par le laboratoire d'Oak Ridge)

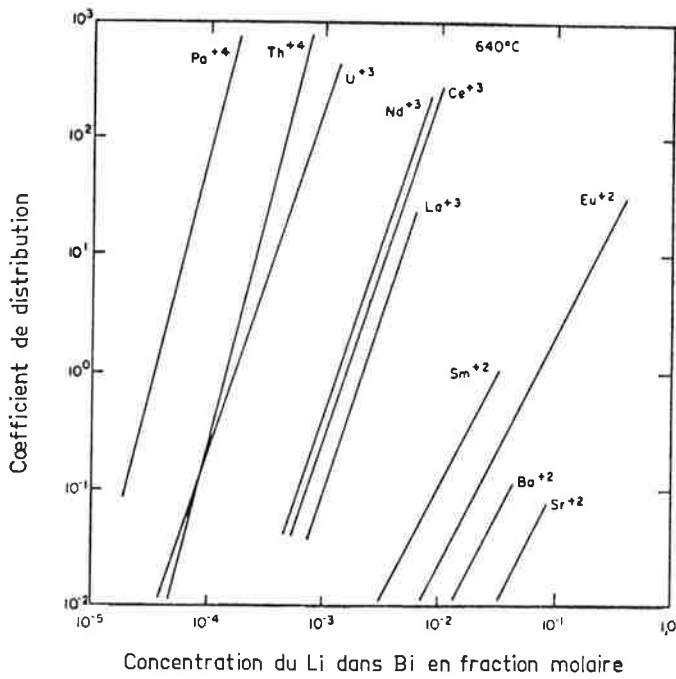


Figure 4. Distribution entre LiCl et Bi. (courbes établies par le laboratoire d'Oak Ridge.)

On réextrait l'uranium, le protactinium ou le zirconium du sel dans le mélange de fluorure (FNaKFK₂Zr par exemple) en présence d'un excès d'acide fluorhydrique pour transformer l'uranium, le protactinium, le zirconium en fluorure. Ce sel est stocké le temps qu'il faut (par exemple l'équivalent de 10 périodes de ²³³Pa) pour la transformation ²³³Pa → ²³³U. L'uranium est ensuite récupéré sous forme d'hexafluorure, le sel est recyclé. Ce sel s'enrichit en zirconium actif que l'on peut évacuer progressivement. Le bismuth est recyclé en tête d'extraction.

Le sel débarrassé de l'uranium et du protactinium est soumis à une 2^e extraction en contre-courant avec du bismuth suffisamment chargé en lithium pour extraire les terres rares. Au cours de cette extraction étant donné que les coefficients de distribution sont voisins, le thorium s'extrait en partie.

On peut par contre-courant réextraire sélectivement les terres rares dans un milieu chlorure,

$$\left(\frac{D_{Th}}{D_{TR}} > 10^2 \right)$$

Le bismuth est recyclé à l'extraction, alors que le chlorure peut être soumis à nouveau à une extraction par le bismuth chargé en lithium pour en tirer les terres rares. Le chlorure tourne en rond. Les terres rares peuvent être réextraites dans un mélange de fluorures pour le stockage définitif.

D'où le schéma général possible de la figure 5.

L'élimination du strontium pourrait encore se faire avec une extraction du bismuth et du lithium mais le césium certainement pas. On peut alors sur une fraction encore plus faible correspondant par exemple à un traitement du cœur en 100 jours, effectuer une distillation des sels sous vide à haute température. On isole ainsi le fluorure de césium et strontium et recycle le fluore de béryllium et lithium dans le réacteur.

Cas de chlorures

Les gaz peuvent être traités de la même façon que dans le cas des fluorures, avec quand même plus de latitude dans le taux d'élimination. Le traitement du sel est moins impératif que pour les réacteurs thermalisés, il a pour but surtout la récupération du plutonium produit en excès et la limitation de l'accumulation de produits de fission qui arriveraient à précipiter.

Le traitement du sel peut être semblable au procédé de traitement des oxydes mixtes UPu développé au laboratoire d'Argonne aux U.S.A., où l'on utilise la réduction sélective et l'extraction dans une phase métallique.

Le réducteur sélectif employé, capable de réduire sélectivement l'uranium et le plutonium est le magnésium. Le diluant est le zinc qui peut être distillé facilement et qui dissout bien l'uranium, il est suffisamment noble pour éliminer toute action dans la réduction de l'uranium et du protactinium. Les coefficients de distribution des principaux éléments sont donnés sur la figure 6 en fonction de la concentration en magnésium dans le zinc.

On peut réduire et extraire dans la phase métallique sélectivement l'uranium et plutonium avec une phase zinc à 10-20% de magnésium en contre-courant. On peut récupérer la majorité de l'uranium en précipitant un composant métallique d'uranium et de zinc en refroidissant vers 500 °C. Du composé métallique, on obtient de la poudre d'uranium en évaporant le zinc. De la solution mère on obtient un mélange riche en plutonium par évaporation du zinc et magnésium. Du chlorure débarrassé de l'uranium et du plutonium on peut chasser le chlore par le fluor pour recycler le chlore enrichi en Cl³⁷ et on conditionne le fluorure résultant pour stockage définitif.

Le croquis de la figure 7 résume ces différentes opérations.

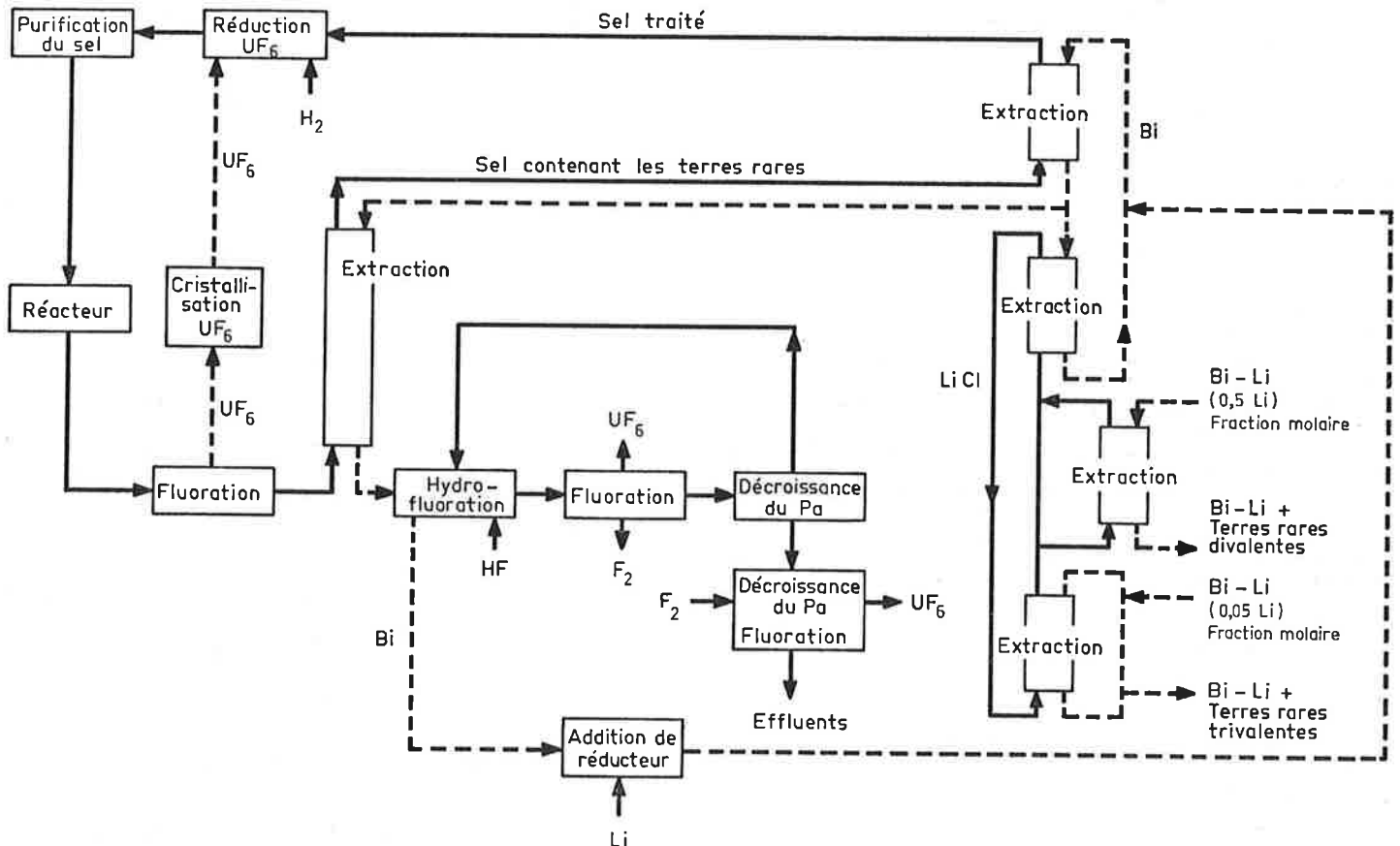


Figure 5. Schéma pour le traitement du combustible du M.S.B.R. (2 régions un fluide) par fluoruration et transfert sel-métal fondu.

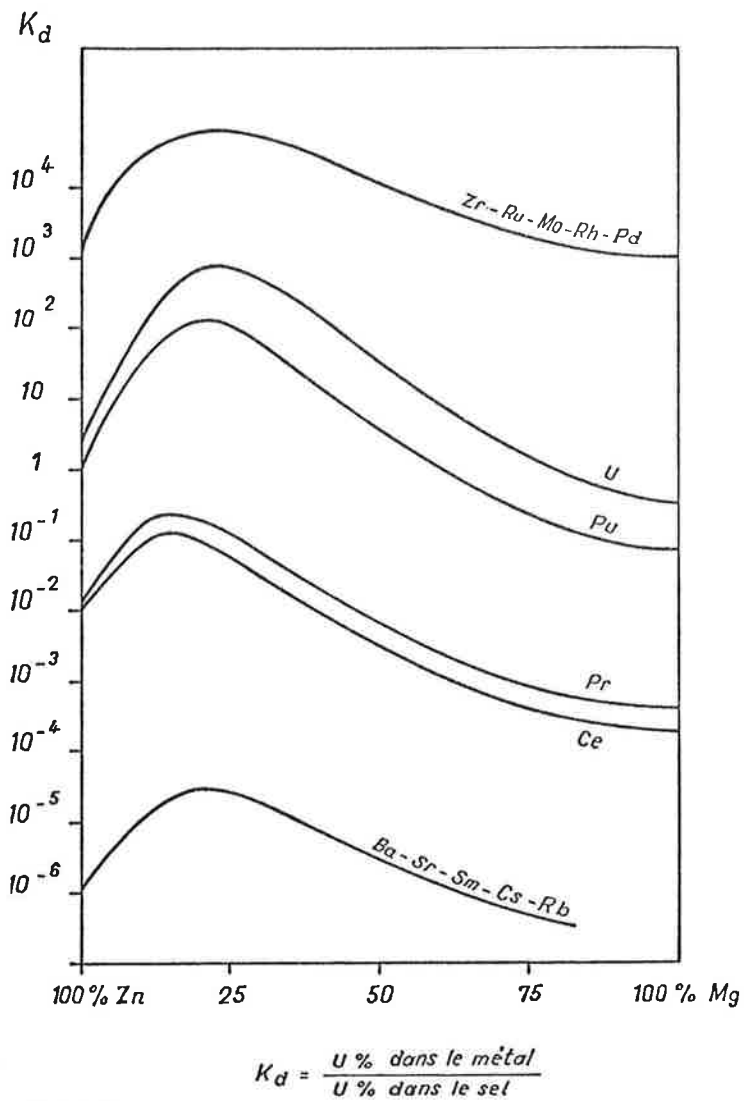


Figure 6.

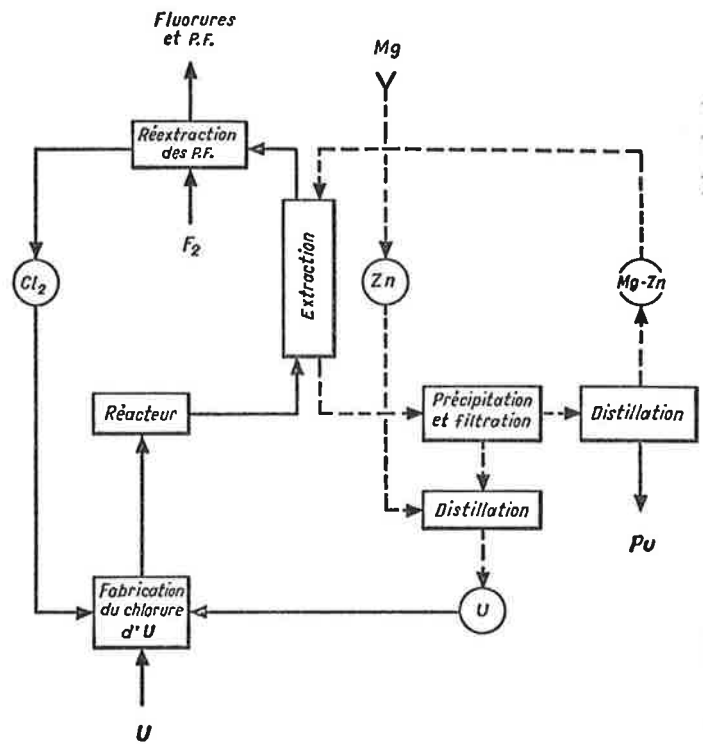


Figure 7.

Problème des déchets

Tous les produits de fission se retrouvent sous forme de mélanges de fluorures. On peut à partir de ce sel fabriquer un verre par ajout de silice, alumine, borax, ce qui assure une certaine insolubilité à des déchets qui doivent être stockés pour plusieurs centaines d'années.

Conclusion

Les réacteurs à sels fondus présentent de sérieux avantages sur les réacteurs à combustibles solides et devraient dans un avenir proche faire l'objet d'un développement considérable. La chimie des sels fondus reste au cœur du problème et son développement est l'élément essentiel dans la réussite de ces réacteurs.

Un enseignement universitaire non traditionnel

par Henri Tachoire
(Professeur à l'Université de
Provence, 13331 Marseille Cedex 3)

Dès l'année universitaire 1968-1969, un tronc commun scientifique a regroupé les enseignements MP 1 et PC 1 de l'Université d'Aix-Marseille (actuellement Université de Provence). Le but recherché était de permettre, à l'issue d'une première année universitaire, le choix justifié soit d'une filière à dominante mathématique soit d'une filière intéressant surtout les sciences physiques (MP 2 ou PC 2).

Dès la naissance de ce tronc commun scientifique, l'une des sections a mis en œuvre, dans les trois disciplines concernées (mathématiques, physique, chimie), des méthodes d'enseignement très éloignées des méthodes traditionnelles : disparition totale du cours magistral, travail des étudiants en petits groupes, contrôle réellement continu des connaissances, disparition du bachotage, voilà les idées de base qui déterminent l'action des enseignants * depuis plus de cinq ans. Actuellement, ceux-ci appartiennent à une équipe de D.E.U.G.-A, « Sciences des structures et de la matière ».

Dans les quelques lignes qui suivent, on se propose de décrire leurs méthodes et une partie des résultats obtenus.

Comme leurs collègues mathématiciens et physiciens, ils ont librement choisi d'enseigner dans cette section : leur équipe est composée de huit personnes pour un nombre d'étudiants variable, jusqu'à présent, entre 130 et 200.

Par sa forme, et certains de ses buts, cet enseignement est à rapprocher des méthodes dont ce journal a, tout récemment encore, rendu compte **.

Après une prise de contact, au début de l'année universitaire, les étudiants sont répartis en cellules de travail. Chaque cellule comprend entre six et dix étudiants. Pour constituer ces cellules, il est tenu compte, dans la mesure du possible, de la formation antérieure des étudiants : la composition de chaque groupe est un reflet de celle de la section (« profil » de l'amphi).

* Elisabeth Boitard, Jean-Claude Bouteiller, Yvon Claire, Jean-Paul Dubes, Jean Galea, Michèle Gambino, Guy Lesgards et Henri Tachoire.

** P. Laszlo, *L'actualité chimique*, 1974, n° 2. M. Gomel, *L'actualité chimique*, 1974, n° 2.

Il est évident que les affinités personnelles interviennent. De toutes façons, la composition des cellules et, en fait, leur nombre ne sont jamais figés ; l'évolution éventuelle a toujours lieu, cependant, avec l'accord des enseignants.

Dans l'emploi du temps des étudiants, deux périodes de trois heures sont réservées, chaque semaine, à l'enseignement de la chimie *. Ces deux demi-journées sont essentiellement consacrées à une étude des documents de travail mis à la disposition de chaque cellule par l'équipe enseignante, actuellement, un « cours » rédigé intégralement et des textes d'exercices et de problèmes portant sur le sujet étudié. (L'enseignement pratique n'est pas encore intégré.)

Ainsi, on substitue au cours magistral et aux travaux dirigés habituels un travail à la fois individuel et collectif des étudiants et des enseignants. Une partie des exercices proposés permet aux étudiants de contrôler eux-mêmes, à chaque instant, l'assimilation des connaissances nouvelles qui leur sont proposées. Le passage à un sujet différent a lieu lorsqu'il apparaît clairement que le sujet étudié a été convenablement appréhendé. Le résultat des tests, celui de l'intervention des enseignants dans les cellules permettent ce contrôle.

Cet enseignement intégré laisse essentiellement une très grande initiative aux étudiants. Ceux-ci peuvent demander, quand ils la souhaitent, l'intervention d'un enseignant soit pour lui demander des précisions soit pour lui proposer la réponse à une question. En principe, d'ailleurs, l'enseignant ne fournit pas une réponse immédiate aux questions qu'on lui pose, il tente de provoquer la réflexion individuelle ou collective. L'un de ses buts est de développer, au maximum, la coopération entre les membres d'une cellule, de leur montrer le bénéfice qu'ils peuvent retirer de l'aide qu'on leur demande de s'apporter mutuellement.

Il convient de préciser que l'intervention d'un enseignant dans un groupe peut également se produire à son initiative soit qu'il juge trop lente la progression du groupe soit qu'il souhaite vérifier lui-même l'assimilation convenable de tel ou tel point particulier.

Tout cela exige une très grande disponibilité de la part des enseignants qui, par le jeu

* L'horaire hebdomadaire officiel accordait à l'enseignement de la chimie une heure et demi de cours, deux heures de travaux dirigés et deux heures de travaux pratiques.

de dialogues permanents, doivent s'adapter à leurs étudiants. De tels dialogues révèlent l'importance des lacunes qui affectent les connaissances dites de base (ignorance totale ou mauvaise interprétation de concepts élémentaires) : une partie importante du temps est consacrée à combler ces lacunes. Cette participation active des étudiants et des enseignants conduit parfois à une ambiance bruyante qui peut paraître désordonnée à certains...

En règle (presque) générale l'une des difficultés rencontrées par les étudiants résulte de l'absence, réelle ou seulement apparente, de fil directeur dans la présentation des connaissances qu'on leur demande d'assimiler. Trop souvent, les étudiants ont l'impression d'avoir à retenir, par de gros efforts de mémoire, un ensemble de propositions « peu liées ».

Cette constatation nous conduit d'une part à préparer des documents de travail contenant des développements très structurés, d'autre part à réunir l'ensemble des étudiants pour des exposés de présentation et de synthèse. Le nombre de ces exposés est volontairement réduit de façon que chacun concerne un sujet assez vaste (par exemple, exposé de synthèse portant sur la description de la matière à l'échelle de l'atome et de la molécule, exposé de présentation des fondements de la thermodynamique, ...). Jusqu'à maintenant, nous avons maintenu dans sa forme traditionnelle l'enseignement pratique. Nous préparons l'intégration à l'enseignement actuel d'un enseignement expérimental. Le but des manipulations préparées sera soit d'introduire de nouveaux sujets soit d'illustrer certains concepts soit de montrer des applications « pratiques » des modèles développés.

Les méthodes que nous venons d'exposer brièvement permettent une appréciation permanente du travail des étudiants ainsi qu'un contrôle réellement continu de leurs connaissances.

Grâce aux multiples interventions des enseignants dans les cellules, on peut admettre que deux enseignants, au moins, « connaissent » chaque étudiant. En outre, des tests écrits, de courte durée et portant sur des sujets limités, permettent d'éliminer les

risques de subjectivité dans l'appréciation des aptitudes et des connaissances. Une concertation permanente des enseignants conduit à faire connaître très souvent aux étudiants leur opinion sur l'intensité et la qualité du travail effectué. Les délibérations, en fin d'année universitaire, sont ainsi facilitées.

L'emploi des méthodes que nous venons de décrire paraît particulièrement intéressant pour les étudiants (certains viennent nous reprocher, plus tard, de ne pas les avoir contraint à en retirer un plus grand bénéfice...) En fait, si l'équipe-enseignante-traite-le-programme, elle s'attache surtout à développer chez les étudiants l'aptitude au travail individuel, au travail collectif, à la synthèse, l'esprit critique (cela vient très vite...), à leur montrer ce qu'est une démarche scientifique, ses buts et ses limites. Ayant un rôle très actif, chaque étudiant a sans doute l'impression d'utiliser son temps de façon plus libre, plus efficace et pratiquement toujours sous sa responsabilité : un horaire chargé, une grande liberté (apparente) exigent cependant une discipline personnelle sans laquelle l'échec est total.

Il est indiscutable que la qualité de l'enseignement bénéficie constamment de cette pédagogie. Chaque année, une part importante des documents de travail est revue et modifiée pour tenir compte des difficultés d'assimilation qui ont été rencontrées. Dans ce domaine, les méthodes décrites permettent une amélioration plus rapide du contenu de l'enseignement que les méthodes plus traditionnelles fondées sur l'ensemble cours-travaux dirigés... même si cet ensemble est très bien coordonné.

Notre expérience montre donc qu'une rénovation de la forme d'un enseignement conduit inévitablement à une rénovation de son contenu.

L'enseignant est très vite amené, par exemple, à porter une attention particulière au vocabulaire qu'il emploie ; il se rend compte, très vite, que les difficultés de compréhension rencontrées par les étudiants résultent souvent de la présentation des connaissances qu'on leur demande d'assimiler. Dans le

domaine de la chimie physique, les exemples ne manquent pas qui montrent la confusion, souvent permanente, du modèle mathématique et de la « réalité expérimentale » l'attribution d'un sens physique à des propositions qui n'ont qu'une signification mathématique, l'attribution de vertus explicatives à des modèles... qui n'expliquent rien du tout.

Pour les enseignants, ce qui est également fructueux, c'est l'exigence de réflexion préalable et permanente sur les difficultés rencontrées par les étudiants, de préparation attentive, de concertation puisque tous les enseignants sont pratiquement polyvalents. Ainsi, il nous paraît impensable que des enseignants appliquent cette pédagogie sans avoir conçu et préparé eux-mêmes les documents de travail mis à la disposition des étudiants.

Avant de terminer ce bref compte rendu, signalons que, pendant deux ans, notre section a assuré un enseignement spécial destiné à des salariés qui ne pouvaient pas participer à un travail à temps plein : c'est la possibilité de mettre à la disposition de ces étudiants des documents de travail très élaborés qui nous avait conduits à créer cet enseignement. Les séances de travail avaient lieu soit en fin de soirée soit le samedi après-midi.

Les résultats positifs obtenus dans ce domaine nous conduisent à penser que les méthodes employées se révéleraient particulièrement intéressantes dans certains cycles de formation permanente.

Malgré le peu d'enthousiasme qu'elles semblent susciter actuellement, quelques tentatives de rénovation des méthodes d'enseignement se déroulent dans nos universités.

Par ces quelques lignes, nous avons voulu décrire l'une de ces tentatives. Une expérience de six ans maintenant nous a convaincu que, pour étudiants et enseignants, les aspects positifs excèdent largement les désagréments de quelques inévitables bavures.

Au début de l'année universitaire 1973-1974, nous avons d'ailleurs introduit la pédagogie qu'on vient de décrire au niveau de la maîtrise de chimie (certificat de chimie physique générale).

Les armes juridiques de lutte contre l'espionnage industriel en France et à l'étranger *

1. Généralités

Tant en France qu'à l'étranger, compte tenu de l'accélération du progrès technique et de l'augmentation de la compétition entre les entreprises de plus en plus grandes et souvent de dimensions internationales, on a vu apparaître des formes de concurrence nouvelles prenant l'aspect de violations des secrets industriels et commerciaux en matière concurrentielle.

Les secrets que détient une entreprise ne sont pas d'ailleurs uniquement industriels et commerciaux. Ils peuvent être constitués par exemple par des secrets financiers, fiscaux ou concernant la stratégie ou les plans d'entreprises, ses débats internes, sa politique de personnel, etc.

Il existe des exemples fameux d'espionnage industriel dans le domaine de l'automobile; la célèbre société Mercedes-Benz en a été victime. Dans le domaine de l'aviation on peut citer le cas de l'avion franco-britannique supersonique, le Concorde. En Angleterre on peut citer le cas de la Cyanamid Corporation qui a estimé ses pertes de ventes à près de 100 millions de livres comme conséquence d'un espionnage au profit de certains de ses concurrents italiens, ainsi qu'un procès retentissant où les services de sécurité britanniques ont été alertés par les tentatives faites par certaines sociétés est-allemandes contrôlées par l'État qui avait cherché à obtenir des informations sur des procédés industriels mis au point par Kodak.

Comme la sécurité de l'État n'était pas impliquée dans une pareille affaire, les dispositions législatives intéressant la défense nationale britannique n'ont pas pu entrer en jeu et les deux employés de Kodak qui avaient été accusés de porter atteinte à certains articles du Prevention of Corruption Act, ont finalement été relâchés et déclarés non coupables.

Il y a donc incontestablement en Angleterre, et d'ailleurs dans d'autres pays comme la France et les États-Unis d'Amérique, des trous dans la protection des industriels et des commerçants contre cette forme de piraterie moderne qui emploie les techniques les plus avancées utilisées par les espions et les contre-espions, et d'une manière générale par les agents doubles en temps

de guerre et même en temps de paix pour le compte de certains gouvernements.

Dans les milieux juridiques la Chambre de Commerce Internationale s'est penchée sur les divers aspects que revêt actuellement la solution des problèmes posés par l'espionnage industriel.

Le Conseil de l'Europe s'est également saisi de ce problème et M. Saint-Gal a été admis, en qualité de conseiller technique de la Chambre de Commerce Internationale, à participer aux travaux de la Commission juridique de cet organisme.

L'enquête lancée par la Chambre de Commerce Internationale sur l'état de la législation dans les divers pays a complété les études antérieures faites par elle, et notamment les études sur la protection du know-how.

Le vol de know-how ou de savoir-faire technique ne constitue d'ailleurs qu'un des aspects de l'espionnage industriel, aspect qu'il ne faut pas confondre avec la violation de *secret de fabrique*.

La Ligue internationale contre la concurrence déloyale a abordé cette question à son Congrès de Vienne qui s'est tenu des 25 au 29 mai 1969 et elle a publié dans la *Revue internationale de la concurrence* un rapport d'information intitulé « Violation des secrets industriels et commerciaux en matière concurrentielle ».

Il y a deux questions préalables à examiner : la première, qui est fondamentale, est la suivante : y a-t-il effectivement des secrets d'entreprise et quels sont ces secrets ?

Il y a évidemment des secrets d'entreprises qui peuvent être industriels ou commerciaux, financiers ou fiscaux, dont il serait utile de dresser une liste aussi exhaustive que possible; d'autre part il convient de savoir si la législation reconnaît le secret dans l'entreprise.

A cet égard les législations sont très diverses. C'est ainsi que le législateur yougoslave semble admettre ce concept d'une façon assez claire, tandis que les législations belge ou française ne semblent connaître que le secret de fabrique.

La deuxième question préalable posée au Congrès de Vienne est la détermination de la fréquence des actes de violation et des formes qu'ils peuvent prendre.

Cette fréquence, à mon sens, augmente et les législateurs de certains pays commentent à en prendre conscience. C'est le cas notamment en Grande-Bretagne et aux États-Unis.

Ce n'est pas encore le cas en France où la répression pénale ne vise que certaines manifestations nettement définies de l'espionnage industriel et où l'article 1382 du Code civil permet de réprimer une communication

* C.B.I. Informations (10 novembre 1974), 25, rue de Leningrad, 75008 Paris.

à des tiers sans autorisation en l'absence d'intention frauduleuse ou de concert frauduleux.

2. La situation à l'étranger

A. Grande-Bretagne

Dans ce pays où existe ce que l'on appelle la *Common Law*, c'est la jurisprudence elle-même qui pallie les insuffisances de la loi répressive et qui permet de sanctionner la violation des secrets commerciaux et l'atteinte portée au caractère confidentiel de certaines informations.

Un arrêt célèbre de la Cour d'Appel britannique dans l'affaire *Saltman Engineering Case* a posé comme suit le principe général appliqué par les tribunaux britanniques :

« S'il est établi qu'un défendeur a utilisé une information confidentielle obtenue directement ou indirectement du demandeur sans son consentement exprès ou implicite, il est coupable d'une atteinte aux droits dudit demandeur ».

L'avantage de la *Common Law* par rapport à la législation statutaire est sa souplesse qui lui permet de s'adapter aux situations les plus diverses, comme c'est le cas pour le système français de l'article 1382 du Code civil.

C'est ainsi que dans une décision *Seager contre Copidex Ltd* de 1967, une Cour d'Appel britannique a décidé qu'un inventeur du nom de Seager qui avait découvert un nouveau mode d'accrochage pour un tapis d'escalier, moyen qui n'avait pas été protégé par le dépôt d'un brevet d'invention, a obtenu des dommages et intérêts contre la Société Copidex Ltd pour atteinte au caractère *confidentiel* (Break of Confidence) dans les circonstances de faits suivantes : l'inventeur, au cours de négociations avec la Société Copidex Ltd, négociations ultérieurement interrompues, avait divulgué à la Copidex Ltd tous les détails de son invention et cette Société Copidex avait mis à profit, à son propre avantage, les informations ainsi recueillies sans autorisation de l'inventeur et au préjudice de ses intérêts.

On voit ainsi apparaître l'existence d'une ligne de démarcation souvent très difficile à établir entre les droits privatifs conférés par l'accord du brevet et les droits protégés par la *Common Law*.

En Angleterre, comme d'ailleurs dans la plupart des pays, une hésitation s'est manifestée dans les cercles professionnels intéressés et spécialement dans les cercles des spécialistes en propriété industrielle pour protéger de cette manière des inventions qui n'avaient pas fait l'objet d'un dépôt de brevet.

On sait en effet que le système des brevets d'invention est venu au monde dans la quasi totalité des pays, et tout spécialement dans les pays industriels, dans le but d'inciter les inventeurs à ne pas garder secrète leur création et à la divulguer aux tiers en contrepartie d'un monopole temporaire à l'expiration duquel ces tiers peuvent librement l'exploiter.

On attribue au système des brevets d'invention le développement de l'industrialisation des différents pays et l'accélération du progrès technique et certains esprits craignent que si l'on protège le secret on ne porte atteinte ou à tout le moins on n'affaiblisse le système des brevets.

En fait il faut bien voir que le secret de fabrique ou de commerce se situe dans un domaine qui ne se superpose pas complètement au domaine des brevets, le chevauchement entre ces deux domaines s'effectuant en quelque manière à leur frontière commune.

En effet, une invention, pour être protégée par un brevet, doit être nouvelle d'une manière absolue. Au contraire le secret

n'est pas nécessairement nouveau d'une manière absolue pour être protégé.

B. États-Unis

On assiste dans ce pays à un gros développement des licences de know-how soit isolément, soit inclus dans un contrat de licence de brevet, mais le « trade-secret » (secret de commerce ou de fabrique) n'est pas protégé très efficacement par la *Common Law* et par les lois pénales d'un certain nombre d'États américains, à cause du conflit avec les législations sur les brevets et sur le droit d'auteur.

Ainsi il a été jugé par la Cour Suprême qu'étant donné l'existence des législations fédérales sur les brevets un État ne pouvait pas, quand un produit n'était ni breveté, ni protégé par la loi sur le droit d'auteur, interdire la copie du produit ou accorder des dommages-intérêts en compensation d'une telle copie (376 US 232-233).

D'autre part la notion de secret de commerce est assez limitée aux U.S.A.

On peut dire d'une façon générale qu'un secret de commerce doit être quelque chose de concret, un mode de construction d'un appareil, un procédé qui ne vient pas à l'idée d'un homme de l'art.

Des idées techniques, de simples concepts, des idées de recherches, des informations scientifiques d'un caractère général provenant de la recherche et du développement des informations d'expérience à un stade rudimentaire du développement, ne sont pas des secrets de fabrique.

Des méthodes financières ou pour conduire une affaire, des procédés qui ne sont que des variantes habiles de procédés généraux connus dans un commerce particulier ne constituent pas des secrets de commerce. Une information relative à l'état financier d'une société, telle que ses frais généraux, ses impôts, ne serait pas protégeable par la loi sur les secrets de fabrique.

Par contre certains secrets d'affaire ou de finance seraient des secrets de fabrique, à savoir : des listes de clients, des méthodes comptables, des méthodes de marketing, etc.

D'une manière générale, pour qu'il y ait secret protégeable, il faut que le secret offre une valeur marchande et qu'il se présente sous une forme différente de celle acquise par une information générale. Cette conception est assez voisine de celle adoptée en France.

C. Allemagne

Il n'existe pas dans ce pays de disposition législative assurant la protection du secret de fabrique et du know-how (en dehors des secrets d'État) qui ne sont pas protégés par le dépôt d'un brevet, d'un modèle d'utilité ou d'un modèle ornemental ou ne sont pas protégeables par ces titres de propriété.

On peut seulement invoquer les dispositions générales du Code civil ou de la loi réprimant les actes de concurrence illicite ou déloyale.

Dans les milieux professionnels, c'est-à-dire parmi les conseils en propriété industrielle, la tendance est de ne protéger que ce qui est secret bien que l'on reconnaisse que souvent le know-how constitue un service rendu qui peut faire l'objet d'un contrat de licence ou de cession et être rémunéré. On se demande s'il convient d'aller plus loin en conférant au titulaire d'un know-how ou d'un tour de main un droit exclusif qui pourrait affaiblir le système des brevets d'invention.

D. Pays-Bas

En Hollande il n'y a aucune disposition spéciale concernant la protection des secrets de fabrique et du know-how.

Cette protection est assurée par le Code civil, art. 1401, qui sanctionne les agissements illicites et la jurisprudence relative à la concurrence déloyale permet de réprimer une divulgation non autorisée d'un secret ou d'un know-how.

E. Belgique

Comme en France, ainsi que nous le verrons, on peut invoquer l'article 1382 du Code civil (l'ancien Code Napoléon) et des dispositions du Code pénal (art. 309, 461, 463 et 464) pour réprimer la communication illicite d'un secret de fabrique.

Il n'y a pas beaucoup de jurisprudence. On peut citer seulement un jugement du tribunal correctionnel de Verviers du 17 juin 1959 qui donne la définition suivante du secret de fabrique :

« Le secret de fabrique ne s'étend pas seulement à l'invention susceptible d'être brevetée, mais peut aussi bien concerner les plans, la composition des matériaux employés, les procédés de fabrication qui en l'espèce n'étaient pas encore connus de la généralité des personnes compétentes en la matière (c'est la notion de nouveauté relative) et qui même demeurent secrets, alors que le produit fabriqué est de vente courante. »

L'intention frauduleuse est nécessaire.

On voit qu'il y a de grandes similitudes avec la conception française.

Les seules différences importantes par rapport au droit français résident dans le fait que la tentative de communication ainsi que les mesures prises en vue de faire cette communication ne tombent pas sous l'application de la loi.

D'autre part il n'est pas prévu, comme en France, une pénalité plus forte dans le cas de divulgation à l'étranger.

F. Italie

Il y a très peu de jurisprudence dans ce pays concernant la révélation des secrets. L'article 621 du Code pénal punit la révélation ou l'utilisation pour son propre profit ou pour celui d'autrui du contenu de documents secrets ; l'article 622 du Code pénal réprime la révélation du secret professionnel ou son utilisation à son propre profit ou celui d'autrui. L'article 623 réprime la révélation de secrets scientifiques ou industriels.

Enfin l'article 2105 du Code Civil stipule qu'un employé n'a pas le droit de traiter des affaires pour son propre compte ou pour un tiers en faisant concurrence à son employeur. Il n'a pas non plus le droit de divulguer une organisation et des méthodes de protection de l'entreprise dont il est employé ni de les utiliser de manière à causer un préjudice à cette entreprise. En d'autres termes il y a une obligation de fidélité qui ne doit pas être transgressée, conception voisine de la notion française de droit sur le secret de fabrique.

La protection en Italie est donc assez élaborée et les sanctions pénales sont sévères car elles comportent l'emprisonnement et des amendes.

Il ressort de ce rapide aperçu que les solutions au problème qui nous intéresse sont très différentes d'un pays à l'autre.

Nous en arrivons maintenant à la situation en France.

3. France

A. Le know-how

Ainsi que l'a exprimé la Cour de Cassation dans un arrêt de sa Chambre commerciale du 13 juillet 1966,

« en révélant à un établissement industriel des procédés ou des tours de main encore

ignorés de celui-ci et que ce dernier n'aurait pu découvrir lui-même qu'au prix de longues recherches ou de tâtonnements coûteux, le concédant fournit à son contractant un avantage appréciable dont il est ainsi autorisé à subordonner l'octroi au versement de redevance ».

Cet arrêt de cassation a rejeté un pourvoi formé contre un arrêt de la Cour d'Aix-en-Provence du 23 avril 1964 qui définit un peu plus nettement ce qu'on désigne habituellement sous le nom anglais de know-how et que le décret du 27 janvier 1967, a traduit en français par « savoir-faire ».

Le know-how, pour employer l'expression anglaise adoptée par tous, peut être considéré comme constitué par des connaissances techniques qui, accumulées les unes avec les autres après avoir été obtenues à l'aide d'expériences et de tâtonnements, mettent en mesure celui qui les a acquises de produire quelque chose qu'il n'aurait pas su, sans cela, produire dans les mêmes conditions d'exactitude et de précision nécessaires au succès commercial.

On peut dire, en définitive, que le know-how comprend d'abord l'invention brevetable mais non brevetée. Il comprend ensuite la *secret de fabrication* qui couvre non seulement les inventions brevetables, mais encore les innovations techniques non brevetables telles que les tours de mains, dès qu'ils ont un intérêt pratique pour l'entreprise.

Mais le know-how se distingue à la fois de l'invention non brevetée et du secret de fabrication, car il comprend tout résultat d'expérience technique, même si son objet n'est ni nouveau ni secret.

Comme l'a dit excellemment Paul Mathély, un know-how a une valeur même s'il n'est ni nouveau ni secret, mais cette valeur est *relative* en ce sens qu'elle n'existe que dans les rapports de celui qui le possède et de celui qui veut l'acquérir.

En l'absence d'un système de protection légal, le know-how n'est pas un droit réel de propriété ou un droit privatif opposable à tous; il est seulement une *valeur négociable* et un vol de know-how peut, à mon sens, constituer une faute justifiable de dommages et intérêts sur le plan civil par l'application des dispositions des articles 1382 et 1383 du Code civil.

B. Le secret de fabrication

Conditions de protection

La jurisprudence considère en général que pour qu'un secret soit protégé il suffit qu'il présente une *nouveauté relative*. Sans doute pour être protégé contre la divulgation un procédé technique doit-il être nouveau, car s'il est connu de tout le monde il ne peut pas être secret. Mais il peut y avoir secret de fabrication si le procédé est *connu de plusieurs maisons*.

Définition du droit sur le secret de fabrication

Comme l'a décrit le doyen Roubier, la jurisprudence attache une certaine importance à l'intérêt pratique ou commercial et à la valeur marchande du moyen de fabrication envisagé ou même à sa supériorité commerciale sur les autres moyens en usage, ce qui peut permettre de différencier la catégorie des secrets de fabrication des inventions qui doivent présenter une nouveauté et une activité inventive; ce sont plutôt les services et les avantages que l'industrie peut tirer du secret qui constituent la plus sûre garantie de sa valeur.

Le secret de fabrication est une valeur incorporelle qui se distingue des droits privatifs de propriété industrielle par son caractère incomplet et imparfait. A raison de son défaut de publicité il n'a pas en effet le caractère exclusif; c'est aussi un droit précaire puisque le secret est essentiellement précaire.

Protection pénale et civile

C'est l'article 418 du Code pénal qu'il faut invoquer en cas de violation de secret de fabrication. Il constitue l'arme la plus efficace lorsque les conditions d'application prévues par cet article se trouvent remplies. Mais cette arme n'est pas tout à fait satisfaisante car l'article 418 implique une conception trop étroite de l'espionnage industriel envisagé plus ou moins comme un accessoire accidentel de la pratique du know-how. Lorsqu'on se trouve en dehors du champ d'application de l'article 418 on n'est pas encore complètement démuné, car on peut appliquer les règles générales de la concurrence déloyale, c'est-à-dire les articles 1382 et 1383 du Code civil qui n'exigent pas l'intention frauduleuse nécessaire pour qu'il y ait réprimé délit par l'article 418 du Code pénal: il suffit qu'il y ait un acte illicite constituant la faute génératrice de dommages et intérêts.

Signalons aussi l'article 379 du Code pénal concernant le vol de documents et l'article 406 réprimant l'abus de confiance en cas de détournement de documents par les salariés de l'entreprise et par d'autres personnes.

La divulgation du secret de fabrication est réprimée pénalement lorsque la divulgation a été faite par un employé pendant qu'il est encore au service de son employeur ou même si la communication du secret a été faite postérieurement à la sortie de son emploi, dès lors qu'elle a été *préparée* par l'employé pendant qu'il était encore au service de son employeur.

De plus il est important de noter que l'*intention délictueuse* est essentielle. La Cour de cassation, dans un arrêt du 29 mars 1935, a bien insisté sur ce caractère nécessaire de cet élément du délit.

L'intention coupable n'est pas douteuse en particulier lorsque la communication du secret est faite moyennant des avantages matériels consistant par exemple en un salaire plus élevé.

La tentative de divulgation

Par contre, la *simple tentative* n'est pas justiciable de l'article 418 du Code pénal. Il faut noter cependant que l'article 418 distingue entre la communication ou la tentative de communication à des étrangers ou à des Français résidant en pays étranger, de la communication à des Français résidant en France. Les peines sont plus lourdes dans le premier cas que dans le second et la tentative n'est pas réprimée dans le second cas.

Cet argument de texte paraît contestable à certains qui estiment que l'on ne saurait isoler le premier paragraphe de l'article 418 du second paragraphe. Néanmoins l'interprétation littérale a été adoptée par Pouillet et suivie par un certain nombre de décisions, anciennes il est vrai, dont un arrêt de cassation du 5 juillet 1903.

La complicité

Pour être complice de l'auteur de la divulgation il faut établir qu'il y a eu provocation, assistance et aide avec connaissance du caractère délictueux, de sorte qu'il y ait eu une véritable association à la fraude que constitue la divulgation.

De toute façon, le seul fait d'accepter et de profiter de la communication du secret *en connaissance de cause* suffit pour établir la complicité.

Dans le cas où les conditions d'application de l'article 418 du Code pénal ne sont pas réunies, rappelons qu'on peut toujours porter l'action devant le tribunal civil ou devant le tribunal de commerce en invoquant les dispositions de l'article 1382 du Code civil.

C'est ainsi que la révélation du secret de fabrication faite *après la cessation du contrat de travail* constitue un quasi-délict civil.

En particulier le défaut d'intention fraudu-

leuse nécessaire pour l'application de l'article 418 du Code pénal ne fait pas disparaître la responsabilité civile de l'auteur de la divulgation du secret de fabrication ou de sa communication.

On peut aussi faire état de la théorie de l'enrichissement sans cause. C'est ce qu'a fait la Cour de Pau dans un arrêt du 18 novembre 1963.

Conclusion

En bref on peut dire que le législateur français a donné aux industriels et aux commerçants une loi pénale et une loi civile pour assurer la protection contre la divulgation du secret présentant un caractère industriel.

Par contre, pour tout ce qui dépasse le cadre du know-how, du tour de main, ou du secret de fabrication proprement dit, c'est-à-dire pour assurer la protection de plans financiers ou fiscaux, de secrets non industriels, la panoplie d'armes défensives fournie par le législateur est déficiente et il n'est pas certain que l'article 1382 du Code civil suffise, dans tous les cas, pour assurer une bonne protection.

Dans les milieux professionnels intéressés, on cherche à trouver une solution sur le plan international et peut-être sur le plan européen pour éviter que l'industriel ou le commerçant ne soit amené, comme cela se passe actuellement aux États-Unis, à faire appel aux services de contre-espions. Or si le secret est indispensable dans certains domaines assez restreints comme celui de la chimie des parfums, ou dans le domaine financier ou fiscal, ou encore dans le domaine de l'informatique, on peut penser que la meilleure défense est bien souvent *l'avance technique sans secret*, à condition d'utiliser, toutes les fois que cela est possible bien entendu, les services du brevet d'invention.

Sans doute y a-t-il des cas où cela n'est pas possible.

Par exemple en France le législateur a écarté la brevetabilité des programmes d'ordinateurs, et d'une manière générale du software, alors que le hardware est protégé.

Mais bien souvent le brevet d'invention est encore la meilleure arme à la disposition des industriels à la condition qu'ils sachent s'en servir.

De toute façon il convient d'assurer la défense des inventeurs, des industriels et des commerçants contre les pratiques d'espionnage industriel qui se développent actuellement, non seulement au sein d'un même pays, mais entre plusieurs pays.

Pour améliorer la protection du know-how et du secret de fabrication, une suggestion a été faite au sein de l'A.I.P.P.I.: ajouter à l'article 10 *bis* de la Convention d'Union un nouveau cas de concurrence déloyale.

Mais le groupe français de l'A.I.P.P.I. a considéré avec sagesse qu'il serait inopportun de prévoir un régime juridique particulier qui assurerait une protection supplémentaire à celles prévues par les articles 1382 et 1383 du Code civil et par l'article 418 du Code pénal, lorsqu'il y a vol de secret de fabrication, dans la *crainte de nuire à l'intérêt que les industriels pourraient porter au brevet lui-même* qui confère à son titulaire un droit exclusif d'exploitation en contre-partie de la divulgation de son invention.

Quant au Conseil de l'Europe, il donne à sa Commission, dans sa directive 312 adoptée par l'Assemblée en janvier 1971, des tâches précises parmi lesquelles figurent l'étude des moyens propres à améliorer la protection des secrets industriels et commerciaux dans les États membres du Conseil de l'Europe, et l'élaboration d'un projet de modèle de loi susceptible de servir de texte de référence aux parlements des États membres.

Telle est la situation actuelle de la protection contre la violation du secret de fabrication

et le vol de know-how qui constituent des aspects particuliers de l'espionnage industriel dont les formes sont multiples et évoluent en fonction du temps et des techniques.

Alain Casalunga,
Docteur en droit, Ingénieur E.C.P., Conseil en brevets d'invention, Conseil juridique.

Les nodules sous-marins : ressources minières *

L'existence des nodules sous-marins est connue depuis une centaine d'années, mais l'idée de les exploiter comme une ressource minière n'est venue que lorsque l'on s'est aperçu qu'ils formaient des gisements denses et qu'ils contenaient des métaux de valeur pour la métallurgie.

C'est ainsi que vers 1960 certaines firmes américaines entreprirent de comparer des nodules aux minerais terrestres et d'examiner leur position sur le marché en regard des besoins de l'économie. Ces firmes américaines sont maintenant imitées par de nombreuses sociétés européennes et japonaises, et l'on assiste actuellement à l'entrée des nodules dans une phase préindustrielle, avec la création de grands groupes multinationaux. Les programmes de recherche s'amplifient avec la mise en œuvre de

pilotes de ramassage et de traitement devant conduire à l'exploitation réelle du minerai entre 1980 et 1985.

En France, le problème de la mise en valeur des nodules a été tout naturellement étudié par le C.N.E.X.O. qui a entrepris un programme important concernant la prospection et le ramassage par le procédé C.L.B. (Continuous Line Bucket System) et confié la mise au point du traitement au C.E.A., qu'il approvisionne régulièrement en nodules pour ces études. Ce dernier a en effet une grande expérience en matière de traitement de minerais uranifères pauvres de combustibles nucléaires irradiés et paraît, en France, le mieux placé pour aborder ce problème de la séparation et de la purification des métaux contenus dans les nodules.

Les gisements potentiellement intéressants sont situés dans le Pacifique Nord Central. Les nodules contiennent en moyenne 32 % de dioxyde de manganèse, 24 % d'oxyde de fer et 19 % de silice, ainsi que du nickel, du cobalt, la somme des concentrations en ces métaux pouvant dépasser 2 %. De nombreux métaux lourds sont également présents.

Cependant, il est impossible de considérer seulement les pourcentages en métaux contenus dans les nodules et leur valeur marchande actuelle pour définir la valeur potentielle des nodules. En effet, ceux-ci

contiennent les métaux dans des proportions qui ne correspondent pas à celles de la consommation mondiale. Ainsi, en exploitant 6,5 millions de tonnes de nodules par an, on couvrirait à 100 % les besoins mondiaux en cobalt, à 22 % les besoins en manganèse, à 13 % les besoins en nickel et à seulement 0,9 % les besoins en cuivre (sur la production mondiale de 1967). Il faut donc tenir compte de la demande en métaux, des réserves terrestres qui peuvent y faire face, des taux de croissance qu'il faut escompter et de l'évolution des prix des métaux, pour estimer la valeur du minerai.

A partir de ces données, les métaux contenus dans les nodules ont pu être classés en trois catégories :

1. en premier lieu, le nickel et le cuivre qui présentent un marché très sûr dans l'avenir et se trouvent à des concentrations relativement importantes dans les nodules. Ils représentent de 60 à 80 % des recettes;
2. en second lieu, le manganèse et le cobalt, tous deux difficiles à écouler mais pouvant amener de 8 à 30 % des recettes selon les possibilités d'écoulement sur le marché;
3. enfin, ce que nous appellerons les métaux « subsidiaires » que l'on trouve à de très faibles concentrations. Les plus importants sont le molybdène, le gallium, les terres rares et le titane.

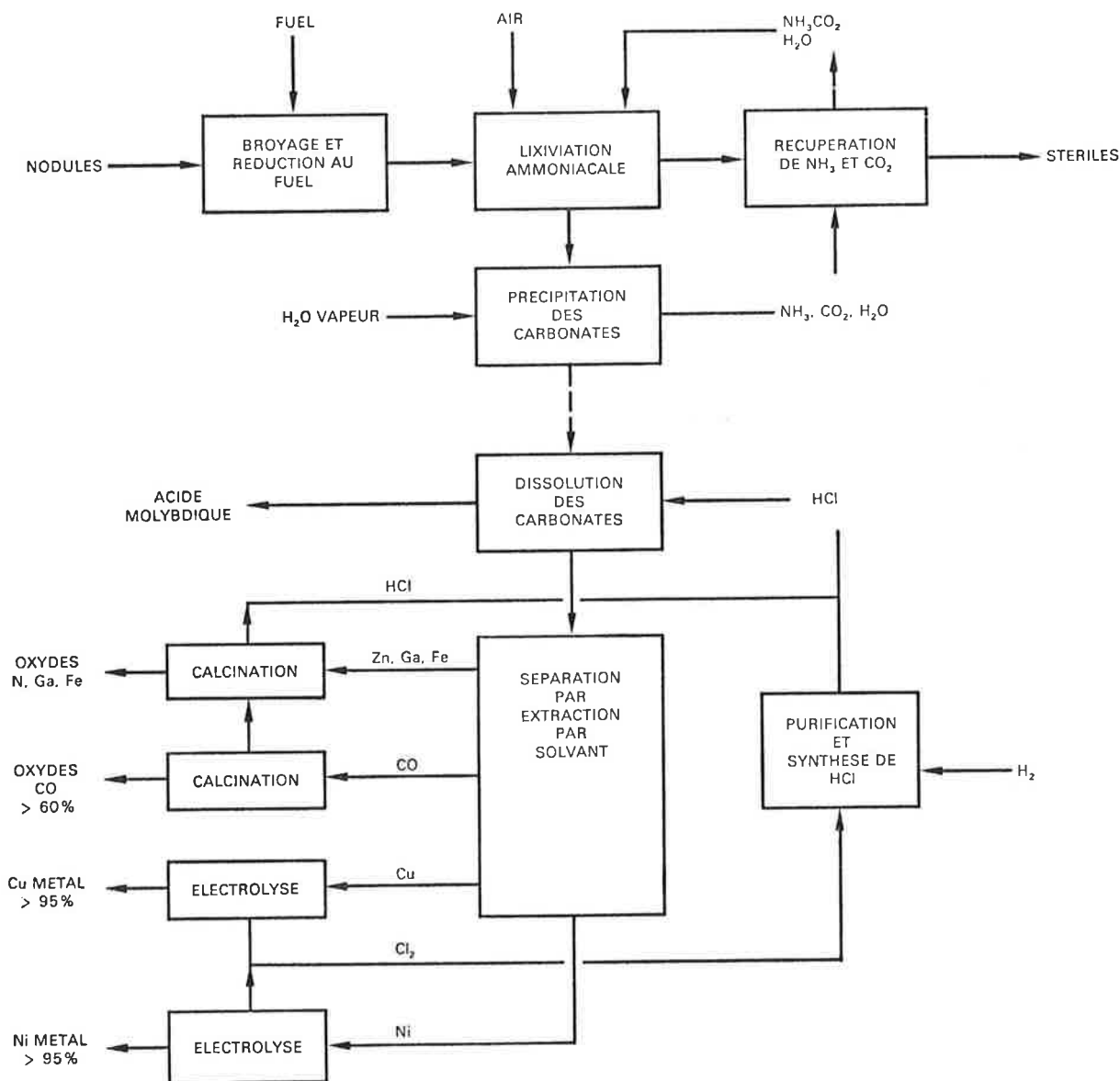


Figure 1. Schéma simplifié du procédé « ammoniacal ».

* C.E.A. Octobre 1974.

Les procédés de traitement qui ont été recherchés ont par conséquent été axés sur la récupération du nickel et du cuivre avec possibilité d'obtenir en complément d'autres métaux à bas prix.

De nombreuses études de traitement des nodules ont été effectuées par des organismes universitaires et des firmes privées, mais seule la Deepsea Ventures a rendu public le procédé qu'elle a choisi, la chloruration par HCl gazeux suivi de la pyrohydrolyse du fer. Ce procédé permet de produire du chlore à bon marché mais entraîne la mise en solution de très nombreux métaux, y compris de la totalité du manganèse. La Kennecott Copper Corporation a breveté des attaques ammoniacales mais n'a pas décrit le procédé qu'elle a fait fonctionner en pilote.

Le C.E.A. a testé au laboratoire plus de vingt procédés d'attaque essentiellement hydrométallurgiques, en prenant comme base les traitements des minerais pauvres de nickel et de cuivre, les traitements des minerais pauvres en manganèse, ainsi que quelques idées originales.

À partir de ces travaux, il a été décidé d'effectuer l'étude économique de deux procédés classiques : la lixiviation ammoniacale et la lixiviation sulfurique, déjà utilisés industriellement sur des minerais nickelifères ou cuprifères et de développer des études d'améliorations de ces procédés (figures 1 et 2).

Globalement, on peut dire que le procédé ammoniacal demande un investissement important, un personnel nombreux et est gros consommateur de thermies à cause du recyclage de l'ammoniac et du gaz carbonique et à cause du séchage du minerai. Mais il a l'avantage d'extraire le nickel et le cuivre du minerai avec un très bon rendement (95 %), de ne solubiliser par ailleurs que des métaux valorisables, cobalt, molybdène, zinc, d'être efficace pour tous les types de nodules et d'être peu polluant et peu corrosif.

Le procédé sulfurique, de son côté, est plus simple à mettre en œuvre et demande des investissements bien moindres. Il permet de plus de produire la quantité de manganèse demandée par le marché. Mais il est sensible aux caractéristiques du minerai, à sa structure en ce qui concerne la récupération du cobalt et à son alcalinité en ce qui concerne la consommation d'acide. La récupération du nickel et du cuivre est incomplète, les terres rares et le zinc sont les seuls métaux « subsidiaires » valorisables solubilisés. Enfin il conduit à des rejets importants de sulfates et il semble difficile d'élaborer un concentré à peu de frais par ce procédé.

L'étude économique n'a été menée actuellement que sur le procédé ammoniacal. Pour une usine située en France et traitant 1 000 000 de tonnes par an de nodules secs, l'investissement est estimé à 558 MF

et le coût opératoire brut à 85 F la tonne, conditions économiques de 1973. (Après une réévaluation en mars 1974, on obtient un investissement de 750 MF et un coût opératoire de 128 F la tonne.)

Les cartes des gisements ayant montré l'éloignement des zones intéressantes de la France, il en résulte un problème de transport à partir du moment où le minerai sort de l'eau. On peut envisager de nombreuses solutions depuis le traitement à bord d'un navire-usine dès que les nodules sont extraits jusqu'au transport des nodules tels quels jusqu'en France où se trouverait l'ensemble des moyens de traitement. Entre ces deux cas, de nombreux schémas sont possibles : traitement partiel à bord d'un bateau, sur une île proche ou sur une structure « off shore ».

À titre d'exemple, les coûts * de transport des nodules du Pacifique en France sont au maximum de 70 F/t pour une capacité de ramassage de 4 000 tonnes par jour. Pour le transport des nodules de la zone centrale du Pacifique à une île proche où se situerait la fabrication d'un concentré puis le transport du concentré en France, les coûts sont de l'ordre de 22 à 36 F la tonne selon la situation de l'île pour le même débit de ramassage. Notons que la même étude a permis d'estimer à 41 F la tonne environ le transport des nodules bruts de la zone centrale du Pacifique à la côte Ouest des États-Unis.

Le coût de revient complet du cycle de récupération des nodules, comprenant ramassage, transport et traitement, serait à comparer à la valeur des métaux contenus récupérables. On a essayé de chiffrer le coût du transport et du traitement dans le cas très défavorable où la totalité des nodules est transportée en France avant d'y être traitée. Par ailleurs, le coût de ramassage est encore très mal connu. Face à ces dépenses, la valeur à la tonne des nodules dépend de trois facteurs : la teneur en métaux à récupérer, le rendement de la récupération et la valeur du marché des métaux. Avec des nodules de teneur moyenne en nickel (1,3 %) et en cuivre (1,1 %), la valeur à la tonne pourrait être suffisante pour assurer la rentabilité (de l'ordre de 350 F la tonne sans récupération du manganèse).

L'exploitation des nodules sous-marins n'est pas aberrante du point de vue économique, même si la rentabilité de l'opération ne paraît pas, *a priori*, évidente.

Il existe d'ailleurs plusieurs façons d'augmenter la rentabilité :

a. sélectionner des nodules à fortes teneurs en nickel et en cuivre, mais il ne faut pas que ce qui allège le coût de traitement grève le coût de ramassage. Et tous les choix doivent être faits en parfaite harmonie ;
b. valoriser le plus possible de métaux commercialisables. Outre le nickel et le cuivre :

le cobalt qui par abaissement du prix peut trouver un marché plus large, une partie du manganèse, les métaux subsidiaires : molybdène, terres rares, zinc, zirconium, gallium, vanadium, métaux précieux, etc.,

le titane qui pose un problème particulier de récupération étant donné son inertie chimique ;

c. diminuer le coût de traitement : par le choix du meilleur procédé, son automatisation intégrale, l'utilisation de techniques nouvelles et l'augmentation de capacité.

D'autre part, il ne faut pas négliger les *données d'indépendance des ressources* et celles d'*épuisement des gisements actuels*

* Les coûts sont exprimés en France dans les conditions économiques de mi 1973 et rapportés à la tonne de nodules humides. Voyage aller compris.

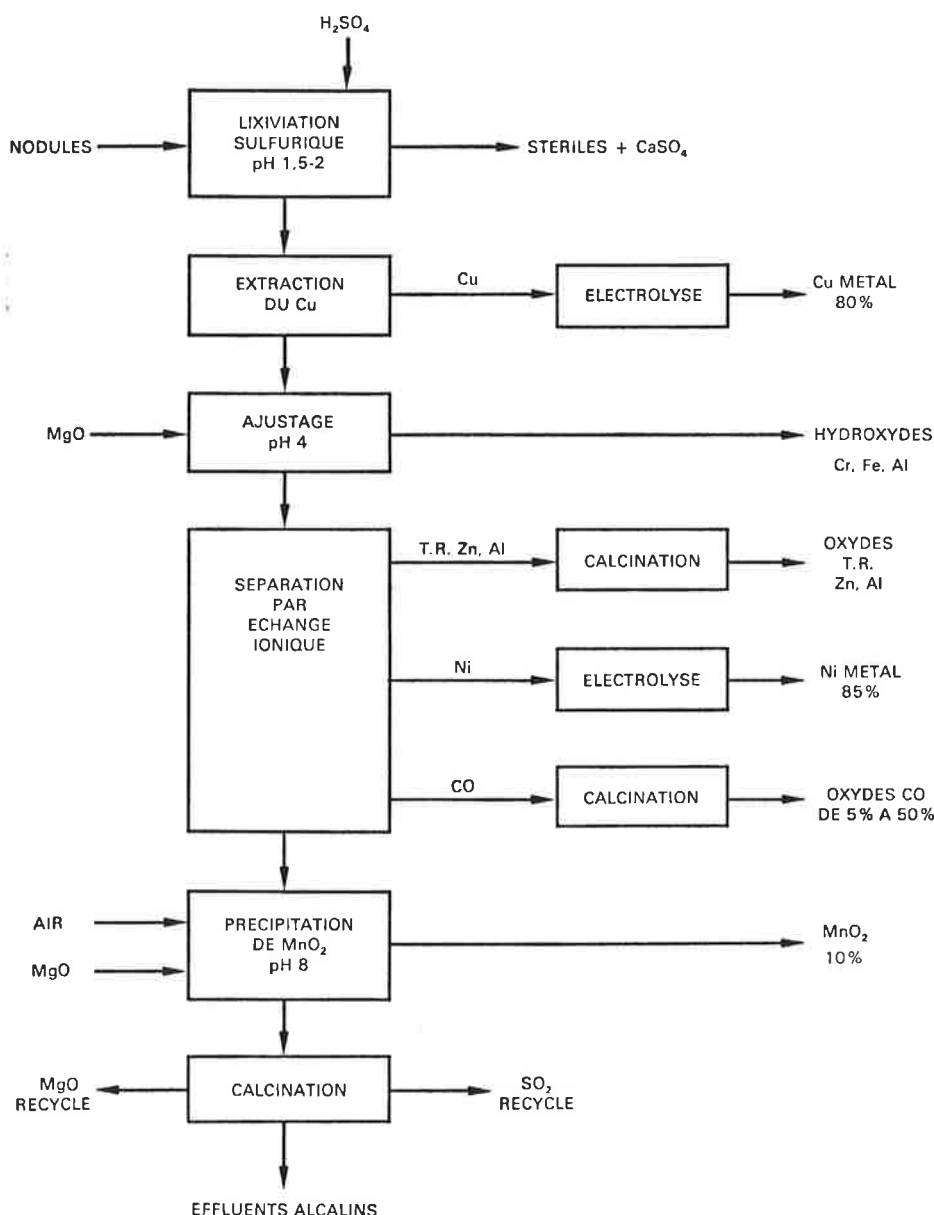


Figure 2. Schéma simplifié du procédé « sulfurique ».

qui peuvent avoir une forte incidence sur l'estimation de la valeur marchande des nodules. En particulier l'évolution du prix des métaux et le coût du traitement des latérites doivent être constamment suivis.

Cette première approche du problème tendrait à prouver que l'exploitation des nodules sous-marins vaut la peine d'être étudiée. Ces nodules représentent en effet un réservoir considérable de métaux intéressants qui semblent pouvoir être extraits dans des conditions économiques acceptables. Il apparaît cependant que l'effort de recherche doit être important, autant dans le domaine du ramassage que dans celui du traitement. Il apparaît aussi que l'entreprise est de grande envergure qu'il y a un certain nombre de techniques nouvelles à mettre au point à grands frais, et que seuls de grands groupes industriels (privés ou nationaux) de compétences complémentaires, en association nationale ou multinationales, peuvent réunir les moyens techniques et financiers suffisants.

Nouvelle gamme de détecteurs de gaz fabriqués en France par S.T.I. *

Sciences et Techniques Internationales (S.T.I. Gazalarm), importateur, jusqu'à une date récente, de matériels britanniques (Sieger) dont elle continue par ailleurs à assurer la vente et l'entretien, produit maintenant sa propre gamme de détecteurs de gaz.

A ce jour, trois modèles, fabriqués dans la région de Caen, sont commercialisés :

1. Le Gazalarm FL 40 est un appareil à une seule voie de détection présenté en coffret de faible encombrement, mural, encastrable ou à poser. Il est particulièrement destiné à la protection de petites installations (chaufferies, ateliers, laboratoires).
2. Le Gazalarm FL 50 est un appareil modulaire de type embrochable et de classe industrielle; il constitue avec une tête détectrice ADF STI 910 ou STI 930 un ensemble complet et se monte dans un châssis rack standard équipé d'un module

mesure, comportant ou non une alimentation secteur, commun à plusieurs FL 50. Doté des derniers perfectionnements de l'électronique (diodes électroluminescentes, alimentation 24 V continu à courant constant, circuits intégrés), il est d'un fonctionnement sûr et précis et détecte instantanément la moindre présence de gaz.

Grâce à son système d'alimentation à compensation automatique de perte de charge le FL 50 et sa tête détectrice peuvent être montés à proximité ou séparés par de très longues distances (par exemple, 3 500 m avec un câble $3 \times 2,5 \text{ mm}^2$). De plus, comme le FL 40, il peut être réglé à volonté pour couvrir des échelles supérieures ou inférieures à la L.I.E. et est donc utilisable pour détecter des teneurs toxiques aussi bien qu'inflammables de certains produits.

3. Le Gazalarm FL 60 est identique au FL 50 mais comporte en propre un galvanomètre de lecture ce qui rend inutile le module-mesure du châssis. Huit ou dix modules FL 60 peuvent être montés dans un châssis 19" selon qu'il est équipé ou non d'un module alimentation secteur.

Les appareils FL 40, FL 50 et FL 60 sont reliés à des têtes détectrices également fabriquées en France par S.T.I.

Ces têtes ont un temps de réponse extrêmement bref et sont adaptables, pour installations à poste fixe ou mobile, aux problèmes spécifiques des utilisateurs.

Trois modèles ont été créés :

1. La tête STI 910 conforme aux normes antidéflagrantes de l'arrêté du Ministère de l'Industrie du 18.6.1963 pour le groupe III, classe A,
2. La tête STI 920 (normalement fournie avec le Gazalarm FL 40), est en partie antidéflagrante, le raccordement électrique se faisant dans un boîtier en macrolon,
3. La tête STI 930, en cours d'agrément avec son presse-étoupe ADF pour emploi dans des atmosphères contenant de l'hydrogène et de l'acétylène, est conforme aux normes les plus récentes (Décision Ministérielle du 5/7/1974).

Détection de vide ou d'obstruction

Il est maintenant possible, en utilisant un système de mesure sans contact : de prévenir l'obstruction d'une tuyauterie provoquée par accumulation d'un produit tel que poudre, granulés ou excès de particules solides dans une solution, de détecter les vides ou manque d'alimentation, en résumé, de surveiller et d'assurer en permanence et automatiquement à l'aide d'une solution simple le bon fonctionnement d'un procédé.

Une tête de mesure et un récepteur comportant une chambre à ionisation, forment un ensemble compact à l'intérieur duquel l'électronique est incorporée, limitant ainsi l'encombrement d'un système complet à un strict minimum.

En cas de dépassement des valeurs de consigne, mini-maxi, provoqué par manque ou excès de particules solides, un signal délivré par relais est adressé soit à un opérateur, soit à un système de contrôle automatique du procédé.

Ainsi sont évités les coûteux arrêts de production et les remises en service qui s'en suivent.

La mesure est effectuée directement à travers les parois de la tuyauterie, sans aucun contact avec le produit.

L'installation très simple s'effectue à l'aide de deux colliers pour montage direct sur tuyauterie, ne nécessitant aucun arrêt de production.

Sur place, un seul réglage à effectuer : l'ajustement des valeurs de consigne.

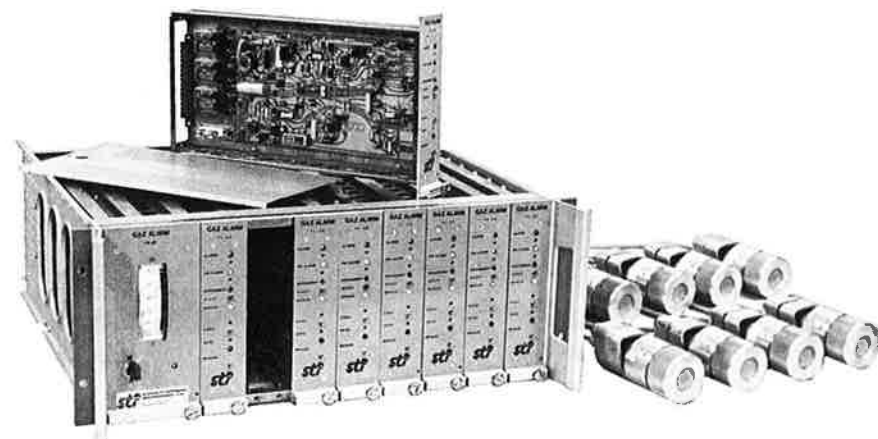
Le modèle KAY-RAY 3700 « Plug-Void detector * » est un matériel industriel, à la fiabilité éprouvée, pour la détection d'obstruction ou de vide, indépendamment des paramètres : température, pression, abrasion, corrosion des fluides contrôlés.

Il fait partie d'une gamme complète d'appareils KAY-RAY pour mesure de niveau, densité et humidité.

* Auriema-France, 148, boulevard d'Alsace-Lorraine, 94 Le Perreux. Tél. 871.02.80.



Gazalarm FL 40. Tête détectrice.



Gazalarm FL 50. 8 têtes détectrices.

* 28, rue de la Redoute, 92260 Fontenay-aux-Roses. Tél. 660.58.21.

Microfiltration d'eau désionisée

Conçu expressément en vue de la microfiltration de l'eau sans dégradation de sa pureté ionique, le support-filtre Millipore P.V.C. est construit en chlorure de polyvinyle inerte. Pour usage avec ce support-filtre de 142 mm de diamètre, des filtres membrane chimiquement inertes sont disponibles dans une vaste gamme de dimensions de pore pour la rétention de poussières, de résines en provenance de colonnes de désionisation et d'autres microparticules telles que des levures, bactéries, champignons, etc...

Quoique l'eau désionisée produite à partir d'une installation centralisée puisse arriver à son point d'utilisation avec une résistivité de 18 Mégohms-cm, elle contiendra cependant des contaminants particuliers et microbiologiques. Afin d'extraire ces contaminants et par voie de conséquence afin d'éviter une perte de rendement, l'eau devra être filtrée sur Millipore au dernier point possible, c'est-à-dire au droit de son utilisation. Il est évident que le filtre et son support doivent tous les deux être chimiquement inertes. Même l'acier inoxydable dégradera la résistivité de l'eau désionisée. Le support-filtre Millipore en P.V.C. de 142 mm de diamètre et la membrane standard Millipore M.F. constituent un heureux mariage, particulièrement recommandé pour cette application.

Un bulletin descriptif P.V.C.-142 est dispo-

nible gratuitement, sur simple demande adressée à Millipore S.A., 46 bis, rue Louis-Blériot, 78530 Buc. Tél. (1) 956.20.19.

Détermination de la teneur en humidité et en matière sèche par rayonnement infrarouge

De multiples produits tels que denrées alimentaires, matières textiles, papier, céréales, produits pharmaceutiques, nécessitent une recherche de la teneur en humidité. Le dessiccateur Sartorius* A 6029 comprend un dispositif de chauffage par infrarouge (0-150 W), une minuterie (0-30 mn) et une régulation de la puissance de chauffage (10 positions) incorporée.

Il se place directement et sans fixation spéciale sur certaines balances de précision à plateau supérieur de la gamme Sartorius. Cet accessoire rationalise et accélère considérablement le processus de ces recherches vis-à-vis de la méthode usuelle par étuvage.

De plus, une balance au milligramme spécialement conçue pour ce travail (2205 S 0800) dispose d'une échelle complémentaire (10 g \rightarrow 0) qui permet de lire directement la perte de poids en mg. Le basculement en arrière de la cloche de séchage coupe automatiquement l'alimentation de la lampe à infrarouge et constitue de ce fait une sécurité de manipulation.

* Sartorius-France, 91, rue Victor-Hugo, 92240 Malakoff.

Hygromètre portatif, de sécurité, à point de rosée



L'hygromètre automatique à point de rosée Shaw fournit des mesures rapides et extrêmement précises du degré d'humidité de l'air et d'autres gaz. Il peut être largement employé dans la fabrication de gaz secs, dans les raffineries de pétrole, la fabrication de produits chimiques et pétrochimiques, la production et la distribution de gaz naturel, de gaz de houille ou de gaz de craquage, le contrôle des gaz de commande et de purge et de l'air utilisé dans les procédés pneumatiques.

La teneur en vapeur d'eau des gaz examinés est affichée sur un cadran à lecture directe simultanément gradué en °C (point de rosée) et en parties par million (volume).

Ces échelles vont de -80 à -20 °C (point de rosée) et de 0 à 1 000 ppm (volume). Sur 80 % de ces échelles, la précision est de ± 1 ppm ou ± 3 °C pour le point de rosée, en tenant compte de la tolérance la plus grande. Le temps de réponse est de 3 secondes, l'appareil étant insensible aux variations de débit. Aucune correction n'est nécessaire à l'examen de gaz différents. Seules deux commandes sont à manipuler : un commutateur de contrôle pour vérifier la précision et un disjoncteur-conjoncteur commandant l'arrêt ou la mise en marche de l'appareil.

Il n'est pas nécessaire, avant l'emploi, de purger l'appareil de la vapeur d'eau que pourrait contenir la chambre de mesure (il s'agit là d'une opération qui est longue et fastidieuse avec bien des systèmes hygrométriques). En effet, lorsque l'appareil est au repos, la chambre de mesure est exposée à l'action d'un dessiccant contenu dans un dessiccateur cylindrique télescopique. La teneur en eau de la chambre de mesure et de l'élément senseur est ainsi ramenée à une valeur inférieure à 1 ppm; pendant ce temps, les tuyauteries externes peuvent être purgées à un débit atteignant 20 l/mn sans que l'humidité puisse pénétrer dans la chambre de mesure.

Pour de plus amples renseignements, veuillez vous adresser à Shaw Moisture Meters, Rawson Road, Westgate, Bradford, Angleterre. Téléphone : 0274 33582. Téléx : 51598.

Nouveaux catalyseurs de polymérisation du cyclopentène en transpolypenténamère (T.P.R.)

Le développement industriel de la polymérisation du cyclopentène en transpolypenténamère (T.P.R.) est actuellement en partie freinée par l'activité relativement faible des catalyseurs qui se traduit par une consommation élevée de tungstène.

Des travaux effectués à l'Institut Français du Pétrole ont permis la découverte d'une composition catalytique qui nécessite 50 fois moins de tungstène que les catalyseurs classiques. C'est ainsi qu'il est possible d'obtenir, en solution benzénique à 30 °C et pour une conversion de 60 %, plus de 150 kg de polymère par gramme de tungstène métal mis en œuvre. Une telle activité permet de comparer ce système aux meilleurs catalyseurs de polymérisation actuellement connus : $5 \cdot 10^5$ moles/mole de catalyseur contre 10^6 moles/mole pour la polymérisation de l'éthylène et 10^5 moles/mole pour celle du butadiène. Sa manipulation est en outre plus aisée que celle des catalyseurs habituels.

De plus le polypenténamère obtenu, qui est entièrement soluble, présente de bonnes propriétés physiques : teneur en « trans » de l'ordre de 90 %; viscosité intrinsèque (en absence d'agents de régulation de masse moléculaire) supérieure à 3; cette dernière pouvant être facilement ajustée au moyen d'oléfines acycliques.

Ce nouveau catalyseur apporte une amélioration décisive à l'économie de la polymérisation du cyclopentène.

Nouvelles résines acryliques pour la fabrication de vernis Degussa

La Division « Produits Chimiques » de la Degussa de Francfort-sur-le-Main a élargi sa gamme de matières premières Degalan® pour vernis et offre maintenant, outre les résines de méthacrylate thermoplastiques

déjà connues, également des types à fonction hydroxyle qui, dans le cas d'un durcissement à froid ou à chaud avec des polyisocyanates, donnent des pellicules dont les propriétés sont comparables à celles des vernis à cuire. Les nouvelles résines portent les désignations de Degalan LS 50/100 et Degalan LS 150/300. Elles sont normalement livrées comme solutions à 60 % dans des mélanges acétate d'éthylglycol/xylène mais on peut également les fournir, sur la base de conventions spéciales, en d'autres concentrations et dans d'autres solvants inactifs à l'hydrogène.

Le D.D.T. a un siècle

Des millions d'êtres humains doivent la vie au « dichlorodiphényltrichloréthane », universellement connu sous le nom de D.D.T.; sans cet insecticide ils auraient succombé à la malaria. Et pourtant, ce produit a été au centre d'attaques acerbes depuis quelques années, alors même que, dans l'état actuel des connaissances, aucun homme n'ait eu à souffrir des effets de cette substance. Mais, depuis que l'on a reconnu, au début des années 1960, que le D.D.T. ne se dégrade que lentement dans la nature et qu'il se concentre dans les tissus gras de l'homme et de l'animal, on est devenu plus réservé dans son utilisation.

A Bâle, la satisfaction fut immense lorsque Paul Muller — qui reçut ultérieurement le Prix Nobel pour sa découverte — détermina en 1939 dans les laboratoires de l'entreprise chimique qui l'occupait (Geigy) les propriétés insecticides du D.D.T. Après des années de recherche, on avait enfin trouvé la substance chimique idéale, peu coûteuse et qui éloignait pour longtemps les insectes nuisibles des arbres fruitiers, des pommes de terre et des autres plantes nourricières et ceci en un temps de pénurie alimentaire. Le produit lui-même existait depuis 1874; il avait été décrit et formulé par le chimiste Zeidler à Strasbourg. Mais, jusqu'à la fin des années 1930, il n'était demeuré qu'une curiosité de laboratoire. Ce fut le mérite de Paul Muller que d'en observer et d'en appliquer les effets destructeurs sur presque toutes les sortes d'insectes.

Toutefois, la firme bâloise ne put d'emblée récolter les fruits de la découverte de Muller. En 1942, une livre du produit si efficace fut acheminée par valise diplomatique aux États-Unis.

Le produit miracle fut aussitôt « confisqué » — c'est-à-dire considéré comme d'utilité de défense nationale sans paiement de droits de licence — lorsque l'on découvrit que le D.D.T. permettait aussi de tuer les larves du moustique anophèle, le terrible insecte vecteur de la malaria. De même en Allemagne, pendant la guerre, on se mit à fabriquer du D.D.T. « au marché noir », c'est-à-dire sans payer de droits de licence.

La marche triomphale du D.D.T. commença au lendemain de la guerre, lorsque l'on entreprit d'appliquer systématiquement cet insecticide dans le monde entier pour combattre la malaria; il fut ainsi possible d'enrayer presque complètement cette fièvre endémique dans les pays en voie de développement. Et l'amélioration des quantités et de la qualité de l'alimentation dans le monde doit aussi beaucoup à cet insecticide qui permet de protéger les récoltes contre les prédateurs de tous genres. Le revers de la médaille n'apparut qu'au début des années 1960; brutalement, sur presque toute la surface de la planète apparurent des traces de résidus de D.D.T. Les poissons, en particulier, avaient la propriété d'accumuler dans leurs tissus la substance difficilement dégradable. Lorsque des oiseaux, par exemple, se nourrissaient de tels poissons, ils se seraient mis à pondre des œufs dont la coquille serait anormalement mince

et friable, de sorte que des nichées entières auraient été détruites pour cette raison. Puis l'on commença à se faire du souci pour la santé de l'homme, d'autant plus que les mécanismes par lesquels le D.D.T. détruit les insectes n'ont jusqu'ici, pas encore été expliqués.

Quoi qu'il en soit, les controverses entre spécialistes adversaires et partisans du D.D.T. sont encore très vives à son propos. Aujourd'hui, dans les pays industrialisés, son utilisation est totalement interdite (notamment en Suisse) ou est strictement limitée; à tout le moins, aucune plante alimentaire n'est-elle traitée au D.D.T. Dans les pays en voie de développement, par contre, on ne peut encore renoncer à utiliser cet insecticide aussi efficace que bon marché. En effet, les nouveaux produits fabriqués à partir d'esters phosphorés ont bien l'avantage de se dégrader rapidement mais ils ont un désavantage décisif pour des pays pauvres : leur production coûte de 5 à 10 fois plus cher que celle du D.D.T.

Jean Ulrich

Comment les chimistes alimentaires traquent les faussaires du vin et du whisky

Il serait faux de croire que les « faux alcools » sont une conquête des temps modernes. Les Romains, dit-on, étaient passés maîtres dans l'art de fabriquer du vin artificiel où il y avait même quelques raisins; il est d'ailleurs probable qu'ils tenaient leurs recettes des Grecs.

Il ne faut donc pas regretter le « bon vieux temps » où l'on n'aurait servi que des crus non frelatés puisqu'aussi bien dans l'Antiquité qu'au Moyen-Age l'amateur de vin n'avait aucune chance de découvrir les astuces des faussaires.

Les moyens dont dispose aujourd'hui la chimie alimentaire permettent d'analyser tous les vins sur le marché avec une telle précision qu'on peut à coup sûr déterminer leur composition et leur origine. En peu de temps, on peut détecter toute manipulation qui affecterait l'une ou l'autre des quelque 120 substances naturelles qui font le « bouquet » du noble jus de raisin. Toute tricherie devient ainsi impossible.

Les recherches de la chimie alimentaire en matière de vin portent aussi sur le moyen d'en contrôler l'acidité : s'il y en a trop, le cru est mauvais; s'il en manque, le vin se gâte rapidement, d'où l'utilisation de soufre comme moyen de le conserver. Mais le temps est peut-être proche où les chimistes alimentaires proposeront une autre substance, moins agressive, pour remplacer le soufre, et ceci pour le plus grand plaisir des amateurs de bons vins.

Autre domaine « alcoolique » où les chimistes alimentaires sont au travail : jusqu'ici toutes les tentatives pour imiter le whisky écossais n'ont heureusement abouti qu'à de pâles contrefaçons. Mais, mieux vaut prévenir que guérir! Le très sérieux journal anglais « New Scientist » révèle que l'un des grands distillateurs écossais serait sur la piste de la « formule chimique » de la reine des eaux de vie celtiques.

Pour la science, il n'y a pas de mystère dans l'arôme d'une boisson. Il provient de la combinaison de centaines de composants chimiques, dont les quantités sont souvent infimes. Les « détectives » du goût du whisky écossais auraient recensé jusqu'ici deux cents de ces composants pour dresser un « aromogramme » presque complet. Le but n'est pas d'aboutir à un whisky synthétique, qui reviendrait plus cher que le vrai. Il ne s'agit, disent les distillateurs écossais, que de connaître intimement le produit,

jusqu'ici inimitable, pour pouvoir à coup sûr identifier désormais un vrai whisky d'un faux ou d'un frelaté.

Et cette connaissance devrait permettre aussi d'accélérer le processus de vieillissement du scotch qui exige actuellement au moins trois années avant qu'on puisse le consommer.

Dr. Hyamas

Avions et insecticides protègent les pèlerins de La Mecque

Du 18 décembre au 7 janvier (mois du Dhual Hijjah) des centaines de milliers de pèlerins musulmans ont convergé vers l'Arabie saoudite, pour y accomplir leur pèlerinage à La Mecque. Ils arrivent par la mer, par les airs ou par la route, en quantités tellement importantes que la population de la ville sainte en est décuplée, passant de 150 000 âmes à un million et demi de personnes.

Le Gouvernement d'Arabie saoudite offre aux pèlerins des auberges édifiées dans ce but uniquement ainsi que des tentes, des liaisons par autocars, des guides et des interprètes.

Les problèmes dont la solution pose les plus grandes difficultés sont ceux de la santé et de l'hygiène. La réunion d'un nombre aussi élevé de gens venant de tous les azimuts, de l'Indonésie au Maroc, du Sénégal à l'Afghanistan, multiplie le risque d'épidémies, notamment de choléra. Dans les logements surpeuplés, avec des installations sanitaires surchargées, de tels fléaux pourraient s'étendre avec une rapidité extrême.

A cela s'ajoute le risque que les pèlerins rapportent dans leurs pays les maladies contractées au cours de ce voyage. Pour conjurer un tel danger, on a créé à l'intention des pèlerins des cliniques spéciales.

Le Gouvernement a en outre pris des mesures particulières de lutte contre les insectes, et surtout contre les moustiques vecteurs de maladies.

Cette action comprend une lutte en grandes surfaces, à partir d'avions, contre toutes les mouches et moustiques pouvant infester les campements de pèlerins. Une entreprise suisse (Ciba-Geigy), qui dispose d'avions du type Pilatus et d'insecticides spéciaux est chargée de cette mission pour la deuxième année consécutive.

Trois semaines durant, une équipée composée d'Égyptiens, d'Anglais, d'Allemands, de Néozélandais, de Pakistanaï, de Soudanais et de Suisses va répandre des insecticides sur les villes de Jeddah, La Mecque, Médine ainsi que sur les campements de Muna, Muzdelifa et Arafat. Les pilotes et opérateurs musulmans jouent dans cette entreprise un rôle particulier car ils sont seuls autorisés à pénétrer dans les sanctuaires et à les survoler.

Ainsi, pendant toute la durée du mois saint, on va voir deux avions à croix suisse voler à basse altitude au-dessus des toits et parfois entre les minarets, laissant derrière eux un fin nuage d'un insecticide contre les moustiques, mortel pour les insectes mais inoffensif pour les hommes.

Les résultats obtenus l'an dernier, lors de la première intervention, ont prouvé l'efficacité de cette action, grâce à laquelle le pèlerinage traditionnel des Musulmans s'est déroulé sans épidémies.

Vingt millions de personnes mourront de faim en 1975

Les réserves mondiales en céréales s'élèvent à 105 millions de tonnes et suffiraient tout juste à nourrir la population de la planète pendant 29 jours.

Citée par Norman Borlaug, prix Nobel de la Paix, cette donnée fondamentale était au centre de la Conférence mondiale de l'alimentation qui s'est tenue à Rome du 5 au 16 novembre 1974. Sans distinction de races ou d'opinions politiques, des experts de diverses disciplines et du monde entier vont aborder le problème qui menace aujourd'hui la planète : la disette, voire la famine. La Conférence cherchera en particulier comment fournir davantage de produits alimentaires d'une haute valeur nutritive à ceux qui n'ont pas assez à manger, et maintenir les coûts de production des produits alimentaires afin qu'ils restent à la portée des personnes à faible revenu.

Ces deux objectifs sont un défi à l'agrochimie, dont les efforts en matière de production d'engrais et de pesticides doivent tendre plus que jamais à assurer, avec le reste de l'agriculture, des aliments en quantité et en qualité suffisantes pour empêcher le monde de mourir de faim.

Pour ce qui est de l'industrie chimique, ce défi n'est pas facile à relever. Elle assume elle-même l'essentiel de la recherche de substances fertilisantes et pesticides n'ayant que peu ou pas d'effets secondaires. Alors qu'il y a quelques années, il lui suffisait d'examiner 3 000 molécules chimiques avec l'espoir d'en isoler une qui soit efficace, les exigences actuelles ont fait ascender ce chiffre à 10 000. Le coût de cette recherche s'élève aujourd'hui à 25 millions de francs pour un seul produit; il s'écoule entre 7 et 9 ans avant qu'il puisse être mis sur le marché, après qu'il ait franchi les nombreux contrôles et examens des pouvoirs publics nationaux. Dans ce domaine, l'intérêt général rend nécessaire l'élaboration prochaine de normes internationales, réglant de façon uniforme non seulement les modalités d'emploi des produits agrochimiques, mais également le problème des tolérances en matière de résidus. Seule une telle entente (dont les organisations internationales reconnaissent l'urgence) permettrait d'accélérer l'application universelle de produits agrochimiques nouveaux et, par là, l'augmentation et l'amélioration des ressources alimentaires mondiales.

Le premier directeur général de la F.A.O., Lloyd Boyd Orr, avait coutume de dire : « On ne peut construire la paix sur des estomacs vides ». Norman Borlaug, interrogé par la revue Cérés, prédit qu'en 1975, 20 millions de personnes mourront de faim. M. Raymond Ewell, spécialiste de l'agrochimie, annonce que le monde connaîtra une dure famine en 1976, notamment faute d'engrais et de pesticides en suffisance. Ce sera la responsabilité de la Conférence mondiale de l'alimentation de faire en sorte que ces sinistres prédictions ne se réalisent pas.

Dr. Limos

De l'oxygène solide pour les premiers secours

Jusqu'ici il n'était possible de donner de l'oxygène en cas d'urgence (attaque cardiaque, accidents respiratoires, etc.) qu'en recourant à de lourdes bonbonnes contenant le précieux élément chimique sous forme gazeuse. Un fabricant américain d'appareils médicaux a mis au point un récipient, facile à manier, contenant de l'oxygène solidifié qui peut être branché sur un masque facial. En pressant sur un bouton, une réaction chimique par catalyse produit de l'oxygène sous forme gazeuse qui, mélangé à l'air ambiant, facilite la respiration. Le système est prévu pour fonctionner pendant une demi-heure. Selon le fabricant, son appareil ne comporte aucun risque d'explosion ou d'incendie.

Le diabète révélé par les bijoux en or?

La peau des personnes souffrant du diabète noircirait en étant en contact avec des bijoux d'or; telle est l'intéressante constatation que vient de faire l'Association anglaise d'assistance aux diabétiques. Ce phénomène s'expliquerait de la façon suivante : la peau des personnes atteintes de diabète sécréterait des acides gras spéciaux qui, en présence d'or, réagiraient chimiquement, recouvrant la peau d'une pellicule grisâtre. Si cette hypothèse se vérifiait, le dépistage précoce du diabète s'en trouverait infiniment simplifié.

Arômes et essences de parfums

Une étude de la revue allemande « Chemische Industrie » estime à une valeur de 3,6 milliards de francs le marché occidental des essences de parfums et des arômes, marché que se partagent dix entreprises importantes, dont 5 des U.S.A., 2 d'Allemagne fédérale, 1 hollandaise et 2 suisses.

25 000 personnes cherchent de nouveaux médicaments dans le monde

Une récente étude de l'Association canadienne de l'industrie du médicament estime à 25 000 le nombre des personnes occupées dans le monde à des tâches de recherche et de développement au sein de l'industrie pharmaceutique.

En moyenne, la réalisation d'un nouveau médicament coûte approximativement 40 millions de francs et requiert environ huit ans de travaux entre le moment de sa découverte et sa mise à disposition des patients.

Depuis 1950, les dépenses de recherche et de développement ont absorbé, à l'échelle mondiale, plus de 35 milliards de francs et ont permis de découvrir environ 300 nouveaux produits pharmaceutiques de base.

L'aflatoxine peut se développer dans tous les aliments

Des chimistes alimentaires ont établi qu'une centaine de champignons peuvent se développer dans la nourriture et donner des produits toxiques. La plus connue et la plus répandue est l'aflatoxine qui peut se trouver dans presque tous les aliments.

Le danger d'une intoxication aiguë est restreint, car on ne mange plus d'aliments faisandés. Les spécialistes craignent d'ailleurs l'effet cancérigène de ce toxique : un centième de milligramme d'aflatoxine produit à coup sûr un cancer du foie chez les rats. Comme la cuisson, même au four, n'élimine pas sûrement l'aflatoxine, il est nécessaire de prévenir la croissance des champignons dans les aliments, ce qui est possible par la stérilisation, la congélation ou l'addition de produits de conservation.

Une technique suisse permet d'extraire les sucres du bois

Une entreprise suisse de machines (Sulzer de Winterthur) a mis au point une installation pilote permettant d'extraire et de séparer le glucose et le xylose que contient la pulpe des bois durs.

Ce procédé devrait permettre de tirer parti des quelque quinze millions de tonnes de

sucres de bois résultant annuellement du traitement de bois durs dans le continent nord-américain et qui ne sont actuellement pas récupérées par les fabriques de pâtes de bois.

Nouvelles des Communautés européennes

Environnement : évaluation des risques liés à l'utilisation de pesticides et de certains autres produits toxiques

L'eau, l'air, le sol, ainsi que certains produits alimentaires (fruits, légumes, produits laitiers) contiennent souvent des traces résiduelles de pesticides ou d'autres produits toxiques utilisés dans l'industrie.

Les teneurs de ces produits dans l'environnement sont très faibles mais peuvent s'avérer dangereuses pour l'homme à cause de leur persistance dans l'organisme humain et dans l'environnement. Un groupe de produits, les « composés organo-halogénés », contenus dans les insecticides, herbicides et utilisés dans les imprimeries et dans l'industrie électrique sont une source particulière de pollution de l'environnement. Il est donc nécessaire et prioritaire d'évaluer de façon objective les risques que représente pour l'homme et son milieu la présence de ces composés dans l'environnement. C'est dans ce but que les services de la Commission européenne ont entrepris une série d'études avec le concours des spécialistes des pays membres.

Les résultats des travaux relatifs aux niveaux de pollution de l'eau, de l'air, du sol et des denrées alimentaires, ont montré que d'une façon générale on trouve des composés organo-halogénés dans tous les milieux. Les teneurs sont néanmoins très faibles et varient suivant les produits, suivant les milieux et suivant les situations géographiques.

On trouve des insecticides dans l'atmosphère à l'état de trace de l'ordre de 0,001 mg/kg. La contamination des eaux de surface et des eaux de mer est assez faible. En ce qui concerne les eaux de boissons, peu de mesures ont été effectuées, mais, selon les informations disponibles, il semble que les teneurs ne soient pas importantes. Il convient cependant d'être attentif, car il s'agit d'une voie directe d'atteinte pour l'homme.

En ce qui concerne les denrées alimentaires, de nombreuses mesures ont été faites et il a été constaté que les normes de tolérance en vigueur ne sont que très rarement dépassées. Des traces de D.D.T. ont encore été retrouvées, mais l'interdiction générale de son usage devrait entraîner une diminution de ces résidus. Les fruits, les légumes et surtout les produits laitiers semblent constituer encore une source régulière de résidus de pesticides dans le régime alimentaire des Européens. Sans dépasser les teneurs admises, il semble que certains sols traités contiennent une teneur résiduelle en profits nocifs.

En ce qui concerne l'imprégnation des tissus biologiques humains par les composés organo-halogénés, un petit nombre de mesures a été effectué pour l'ensemble de la Communauté, ce qui ne permet pas d'avoir une vue représentative de la situation. Les niveaux mesurés dans les États membres permettent cependant de conclure qu'il n'existe aucun risque immédiat pour les populations. Il convient néanmoins d'approfondir ces études à la fois par la mise en œuvre d'un programme rationnel de surveillance et aussi par des recherches sur les effets sur l'homme, notamment à long terme, de faibles doses de tels produits. Le programme de comparaison des résultats obtenus dans les États membres pour l'analyse

d'un même échantillon, conduit avec le concours de 30 laboratoires de la Communauté a porté sur la détermination de résidus de pesticides organo-chlorés dans des graisses. Cette expérience a montré d'une manière générale la qualité satisfaisante des analyses effectuées par les laboratoires pour la grande majorité des produits analysés. Tous les participants ont pu ainsi confronter leurs techniques et leurs expériences notamment au cours d'une réunion générale organisée par la direction protection sanitaire de la Commission européenne.

Niveau de pollution

Pour pouvoir proposer des mesures concrètes visant à réduire la pollution, la Commission européenne a recueilli des informations sur les niveaux de pollution actuellement présents dans l'environnement et dans les tissus biologiques et examiné leur comparabilité à l'aide notamment d'analyses circulaires. Dès maintenant, des études ont été menées sur :

- des programmes d'intercomparaisons relatifs aux mesures du plomb dans l'atmosphère et dans les tissus biologiques;
- les composés organohalogénés;
- les niveaux de pollution de l'environnement par les composés organophosphorés;
- les niveaux de pollution des eaux de surface par les hydrocarbures;
- les composés du soufre et les particules en suspension;
- les niveaux mesurés de monoxyde de carbone dans l'atmosphère;
- l'amiante et le vanadium;
- les effets du bruit sur l'homme;
- les niveaux de pollution de l'environnement par les micropolluants organiques.

Pollution atmosphérique et maladies respiratoires

S'il est désormais établi que la pollution atmosphérique favorise le développement des maladies respiratoires, l'effet spécifique de certains polluants présents dans l'atmosphère ou de certaines combinaisons de polluants n'a pu encore être élucidé. C'est pourquoi la Commission européenne a entrepris une enquête, actuellement en cours, afin de clarifier ces problèmes. Cette enquête porte sur des enfants fréquentant les écoles primaires, car les observations sur les enfants présentent plusieurs avantages : ils sont plus sédentaires que les adultes, ne fument pas et ne sont pas soumis à des expositions professionnelles nocives. D'autre part, il a été démontré que les facteurs du milieu qui contribuent à la mortalité par la bronchite chronique chez les adultes affectent les fonctions respiratoires chez les enfants. Dix-neuf zones d'étude ont été sélectionnées sur la base de leurs niveaux de pollution, due surtout à des composés du soufre et aux particules en suspension. Dans chaque zone, au moins 1 500 écoliers âgés de 7 à 11 ans sont soumis à l'enquête : les mensurations de poids, de hauteur et de fonction ventilatoire les informations sur les affections respiratoires des enfants, etc., sont recueillies au cours de l'enquête. Les données sur les niveaux de pollution, les résultats des mesures physiques et les réponses codifiées au questionnaire, recueillis et traités en un point central, fourniront des indications sur l'incidence des symptômes et maladies respiratoires chez les enfants exposés aux différents niveaux de pollution atmosphérique.

* *

La quantité d'anhydride sulfureux et de particules en suspension présente dans l'atmosphère s'élève dans la Communauté à plusieurs millions de tonnes. Ces polluants font l'objet d'une surveillance systématique

et intensive en Europe. Afin de caractériser les niveaux de pollution auxquels sont soumises les populations dans la Communauté, de déterminer les variations de ces niveaux dans l'espace et dans le temps et l'évolution de la pollution en fonction des politiques de réduction des nuisances, la Commission européenne vient de proposer au Conseil de ministres de la Communauté de mettre en place un système d'échange d'informations entre les États membres sur la pollution atmosphérique par les composés du soufre et les particules en suspension. Les informations ainsi obtenues permettront à la Commission européenne de disposer d'une base chiffrée pour préparer les mesures destinées à contrôler la pollution, soit au niveau communautaire, soit au niveau national.

Les déchets et les plantes : de nouvelles sources d'énergie

Les déchets solides provenant d'une ville de deux millions d'habitants pourraient, après transformation par des procédés biologiques, suffir pour alimenter une centrale électrique de 1 000 MW. Par ailleurs, en utilisant des plantes aquatiques telles que les algues, les États-Unis pourraient couvrir 100 % de leurs besoins en gaz en l'an 2000 en n'utilisant que 5 % de la surface du pays. Ces perspectives encourageantes résultent de travaux effectués un peu partout dans le monde sur les procédés de conversion photobiologique et photochimique. Nous publions ici un texte sur la conversion photobiologique et photochimique, qui est également une des nouvelles sources d'énergie dont le développement est l'un des objectifs prioritaires du programme de recherche et développement « de l'énergie pour l'Europe » proposé par la Commission européenne au Conseil de ministres de la Communauté.

Schématiquement, la bioconversion photosynthétique est la conversion par les plantes de l'énergie solaire qu'elles absorbent. L'efficacité normale n'est que de l'ordre de quelques dixièmes de pour cent mais des expériences en laboratoire sur certaines algues ont permis d'obtenir un taux de 10 %. Certains experts ont établi qu'une « moisson énergétique » correspondant à 850 km² ferait tourner une centrale électrique d'une charge de base de 1 000 MW. La conversion biologique de la matière organique en combustible peut constituer une nouvelle source d'énergie à bon marché. Étant donné la simplicité de la technologie de base ainsi que l'état actuel des connaissances, il n'est pas déraisonnable de croire que d'ici dix ans de très grandes unités de conversion des matériaux biologiques et des déchets organiques pourront alimenter des centrales de 100 à 1 000 MW.

Les recherches à entreprendre par la Communauté pourraient alors être les suivantes : *Processus photochimique et photoélectrique*. Il importe que l'on procède dans la Communauté européenne à des recherches fondamentales dans le domaine photochimique, photoélectrochimique et photobiologique, de manière à promouvoir le développement

de nouvelles méthodes de production de substances chimiques à partir de l'eau.

Processus biologiques

La Communauté européenne devrait s'efforcer d'une part d'améliorer la production d'hydrogène des cellules vivantes, à partir de la photosynthèse et d'autre part de construire des systèmes synthétiques basés sur la connaissance de la photosynthèse.

Production de combustible et de chaleur à partir des moissons énergétiques et des déchets organiques solides

La Communauté européenne devrait étudier quatre procédés (combustion, fermentation, pyrolyse et réduction chimique) afin d'être capable d'ici 10 ans de produire des unités commerciales capables de traiter 500 à 1 000 tonnes par jour de matière organique solide. La fiabilité technique de ces quatre procédés est largement démontrée, mais il reste à savoir lequel des quatre procédés se prêtera le mieux au traitement d'importantes quantités de matériaux.

Fruits traités aux pesticides

Deux importateurs allemands de fruits ont été acquittés par un tribunal de Francfort, bien qu'ils aient importé de France des fruits traités avec des pesticides à fortes doses présentant des dangers pour la santé. Cet exemple illustre le problème posé par la réglementation garantissant la pureté des denrées alimentaires. La Communauté européenne a entrepris, en collaboration avec les experts des États membres, l'étude d'un très grand nombre de méthodes qui seront soumises, en temps utile, à l'avis des différents comités de réglementation des États membres. Le contrôle des pesticides est particulièrement difficile car les traitements se font sur les végétaux sur pied et ils n'entraînent pas nécessairement la présence de résidus dans les fruits à la récolte ; par ailleurs, ces résidus, lorsqu'ils sont présents, peuvent avoir une composition chimique différente de celle des pesticides utilisés. Dans ces conditions, une déclaration de l'exportateur indiquant les produits chimiques utilisés pour le traitement des fruits risquerait de ne pas refléter la nature et la quantité des résidus de pesticides se trouvant réellement sur ou dans ces fruits. Dans le cadre de ses attributions, c'est-à-dire lorsqu'il s'agit de veiller à l'application d'une réglementation communautaire, la Commission européenne ne manquera pas cependant de poursuivre ses efforts en vue d'une organisation efficace d'un tel contrôle. Une directive fixant les teneurs maximales pour les résidus de pesticides sur et dans les fruits et légumes a déjà été adoptée par les six États membres de la Communauté originaire, mais doit l'être encore par les trois nouveaux États membres.

Contamination par le mercure et le cadmium

La Commission européenne vient de publier un livre d'environ 700 pages contenant l'ensemble des communications présentées au colloque *Les problèmes posés par la contamination de l'homme et de son environnement par le mercure et le cadmium*, qui s'est tenu à Luxembourg du 3 au 5 juillet

1973. On trouve dans cette publication des informations détaillées sur la présence de mercure et du cadmium dans l'environnement, sur les techniques analytiques utilisées pour les mesures, sur les conséquences écologiques dues à la pollution par le mercure et le cadmium, l'apport à l'homme de ces deux polluants, leurs effets sur la santé publique. Ce livre est en vente en langue anglaise auprès de l'office des publications des Communautés européennes (boîte postale 1003, Luxembourg).

Diffusion des gaz radioactifs

Un rapport sur la diffusion des gaz radioactifs à moyenne distance vient d'être publié en langue allemande sous le titre « Die Ausbreitung radioaktiver Gase in Meso-Scale » et en langue anglaise sous le titre « The diffusion of radioactive gases in the meso-scale ». Les deux versions de ce rapport sont disponibles auprès de la Direction protection sanitaire de la Commission européenne, Centre Louvigny, 23, avenue Monterey, Luxembourg.

Surveillance médicale des travailleurs exposés aux rayonnements ionisants et non ionisants

Tel est le titre d'un colloque que la Commission européenne vient d'organiser à Bruxelles et auquel ont participé une centaine de spécialistes en radioprotection, responsables de la santé publique, biologistes et physiciens sanitaires. L'objectif principal de ce colloque était l'examen de nouvelles orientations intervenues dans l'organisation de la radioprotection, compte tenu de l'évolution des connaissances scientifiques et des recommandations internationales. Certains nouveaux concepts ont été introduits dans les normes de base d'Euratom, et la Commission européenne a estimé nécessaire d'informer dès à présent les responsables de la surveillance médicale des neuf États membres des modifications et des conséquences qui en résultent pour l'organisation de cette radioprotection. Les principes de la protection sanitaire contre les dangers des rayonnements non ionisants et notamment des rayonnements laser et des microondes sont contenus dans deux projets de recommandations que la Commission européenne compte adresser prochainement aux États membres et que le colloque a discuté dans le détail.

Contre la pollution des eaux

La dégradation croissante de la qualité de l'eau et la menace constituée par le déversement non contrôlé dans l'eau de substances toxiques ou dangereuses ont amené plusieurs États européens et, parmi eux, les différents États membres de la Communauté européenne, à prendre des initiatives concrètes visant à interdire ou à réglementer ces rejets. C'est pourquoi la Commission européenne vient de proposer au Conseil de ministres de la Communauté d'adopter un projet de décision visant à assurer une certaine cohérence entre les différentes réglementations limitant en Europe le rejet de substances toxiques ou dangereuses dans l'eau.

Kolbe (1818-1884)

Fils d'un pasteur de campagne, Hermann Kolbe naît le 27 septembre 1818 à Elliehausen, près de Göttingen. Après une enfance et une adolescence sans histoire, il entre à l'Université en 1838, puis il soutient sa thèse à Marburg, en 1843, sous le patronage de Bunsen dont il est devenu l'assistant. Débuts heureux et prometteurs qui laissent déjà transparaître chez le jeune docteur un tempérament énergique, un caractère décidé et ferme — hérité d'ailleurs de son père — voire un juvénile contentement de sa petite personne qui lui vaudra plus tard une certaine façon de concevoir les choses ou de les exprimer.

Par l'entremise de Bunsen, Kolbe vient à Londres en 1845, à 27 ans, comme collaborateur de Playfair. Circonstance qui lui vaut notamment de connaître Graham et Faraday, puis d'entreprendre avec Frankland quelques recherches sur la transformation des nitriles en acides carboxyliques, et même, en mettant à profit une remarquable habileté dans l'analyse des gaz, de tenter l'isolement des radicaux méthyle et éthyle.

De retour à Marbourg en 1847, suivi de son compagnon anglais pour quelques mois, Kolbe accepte bientôt de diriger à Braunschweig l'édition du *Handwörterbuchs der Chemie*, dictionnaire créé par Liebig et Wohler. Il doit alors se contenter, de 1848 à 1851, de publier des mémoires d'ordre théorique, en particulier sur la nature des radicaux. Il ne peut toutefois se satisfaire longtemps d'une activité exclusivement rédactionnelle. Aussi se réjouit-il lorsque Bunsen quitte Marbourg pour Breslau, en 1857, d'avoir à diriger désormais le laboratoire de son ancien maître et d'occuper sa chaire.

L'initiation professorale de Kolbe semble avoir été assez douloureuse et longue. Elle prit en tout cas suffisamment de son temps pour lui interdire de s'engager dans des recherches de longue haleine. Il développe ainsi dans cette période ses considérations antérieures sur l'affinité chimique, sur l'idée d'atomicité des éléments, sur les relations des composés organiques avec les produits minéraux, etc... C'est pour étayer ses vues — pour une bonne part d'avant-garde — qu'il reprendra en 1859 la vie de laboratoire, et qu'il la poursuivra désormais sans interruption. « Toutes vos découvertes, lui écrira Liebig, me réjouissent et me stimulent

comme un vieux cheval de bataille qui entend les trompettes. »

En 1865 Kolbe s'établit à Leipzig, où il inaugure en 1868 un nouvel Institut de chimie. Au cours de cette dernière étape de son existence scientifique, il ne cesse d'enrichir la synthèse organique de nouvelles données préparatives dont il tente sans cesse de déduire les considérations théoriques. Il a fait sienne l'une des devises de Liebig : « Mille faits expérimentaux ne modifient pas par eux-mêmes l'état de la science ; mais si l'un de ces faits entre dans le domaine de l'abstrait, il finit avec le temps par compenser tous les autres... » Dans le domaine pédagogique où sa maîtrise est finalement reconnue, il prêche pour la réflexion et l'observation personnelle des élèves à la faveur de leçons illustrées par de nombreuses expériences et excluant les textes imprimés. La presse est unanime à reconnaître le bien-fondé de ses méthodes. La *Westminster Review* écrit en avril 1866 : « Kolbe peut être considéré comme le professeur de chimie allemand qui a enregistré les plus grands succès. »

De tels succès, Kolbe les doit à une puissance de travail exceptionnelle, à une volonté hors de mesure. Au matin même de sa mort il manifeste encore une activité débordante. Une attaque d'apoplexie l'emporte soudain dans la soirée du 25 novembre 1884.

..

L'œuvre de Kolbe est sans doute l'une des plus touffues qui s'offre à l'historien des sciences. Ce n'est pas l'une des moindres difficultés qu'il y rencontre d'avoir à démêler des problèmes de vocabulaire créant sans cesse une équivoque, par exemple entre radicaux et copules, entre arrangement et constitution, entre affinité et capacité de saturation. Un usage tenace des équivalents ne simplifie guère les choses. Disciple convaincu de Berzelius, ennemi non moins passionné des conceptions de Gerhardt et de la théorie des types, adversaire irréductible de la notation atomique, Kolbe accable de sarcasmes toute tendance à la schématisation. Il y aurait ainsi beaucoup à dire sur les hostilités voyantes dont il fait preuve à l'égard de ses contemporains. Mais s'il est vrai que ses propres affirmations y perdent en force et en clarté, avec un fâcheux esprit de conservatisme, mieux vaut n'en retenir ici que la partie constructive, suffisante d'ailleurs pour motiver l'estime.

L'une des contributions les plus marquantes de cette œuvre est de présenter — pour la

première fois, semble-t-il — des filiations successives et simples entre les principaux termes des grandes séries fonctionnelles : alcools, acides, cétones, nitriles, dérivés sulfoniques, etc... Un autre trait saillant est encore de déduire de cette filiation l'existence de produits jusque-là inconnus et bientôt identifiés : acides-alcools, alcools secondaires, alcools tertiaires, pour n'en citer que quelques-uns. Un autre enfin sera de rejeter des représentations trop hâtivement formulées, et d'en admettre d'autres, mieux gagées par l'expérience. Une partie des recherches effectuées par Kolbe prend ainsi un caractère orthopédique qui, pour être fécond, n'apparaît pas moins irritant parce que sans nuance. Ce sont cependant des mémoires décisifs qui redres-

sent les idées de Liebig sur la corrélation malique — succinique — tartrique, qui apprennent à Wurtz la véritable constitution de l'acide lactique, qui démontrent à Friedel l'arrangement isopropylique de l'alcool obtenu par réduction de l'acétone, à d'autres la nature exacte de l'acide salicyclique et de ses deux isomères. Ensemble de travaux qui apportent en foule des faits nouveaux, qui font naître d'innombrables produits et qui concourent à la connaissance de familles organiques entières.

Pourquoi, hélas! fallut-il qu'un homme aussi productif et enrichissant la chimie organique de tant de données originales se dressât violemment contre toute représentation spatiale? Kolbe ne ménagea pas

ses critiques envers les instigateurs de ce qu'il tenait pour une scandaleuse et imprudente déviation. Il ne manqua aucune occasion de pourfendre sans pitié les dirigeants de la nouvelle tendance qui conduirait, selon lui, aux plus graves désastres. Il voulut sans répit faire partager son angoisse dans d'impitoyables polémiques. Il ne toléra surtout pas que les imperfections et les défauts des principaux défenseurs de la nouvelle école fussent de plus en plus transmis à la jeune génération. Ce fut bien là son unique faiblesse, née d'une droiture naturelle parfois aveugle, hantée par le profil trois fois maudit de Kekulé, puis de Van't Hoff.

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

M.T.P. International review of science. Organic chemistry, serie one. Vol. 10 : Free radical reactions, Consultant editor D. H. Hey F.R.S., Editor W. A. Waters F.R.S., publié par Butterworths, Londres, 1973 ; 319 p.; £ 10,00.

Les chimistes qui étudient les réactions de radicaux libres sont plus concernés par l'élucidation des mécanismes du changement chimique que par la synthèse de nouveaux composés. Comme les théories ne peuvent se réduire à une tabulation formelle par une calculatrice même la plus compliquée, la publication de mises au point, telles qu'on en trouve dans ce volume, est essentielle pour tous ceux qui désirent se mettre au courant des développements récents de la pensée scientifique. Cependant le sujet de la chimie des radicaux libres est encore dans une telle croissance qu'il a fallu choisir des thèmes majeurs sélectionnés pour cet ouvrage qui couvre deux ans jusqu'à septembre 1971.

Des mesures récentes et des théories concernant la structure et les réactivités des radicaux libres sont largement examinées dans le premier chapitre, y compris une section sur la substitution aromatique homolytique, question classique mais toujours d'actualité. Les structures et réactions des ions radicaux font l'objet du chapitre 10, dont l'importance pour les mécanismes de polymérisation est si grande. Les chapitres 2 à 4 présentent des développements de réactions générales connues du carbone et du soufre pour lesquels peu de réactions réellement nouvelles ont été publiées ces deux dernières années. La chimie des peroxydes a retenu particulièrement l'attention, en raison de son importance pratique. Ici, il a semblé nécessaire de montrer l'interconnection des réactions homo- et hétérolytiques.

Les chapitres 6 et 7 montrent l'extension de la chimie des radicaux libres à des hétéroéléments : en particulier l'azote. Le chapitre 7 consacré à l'oxydation phénolique, est d'une grande importance par ses implications dans la biosynthèse des produits végétaux.

Un chapitre, traitant des réactions des ions des métaux de transition, est axé sur les processus de transfert monoélectronique et montre que des théories de mécanismes de réactions homolytiques peuvent et doivent être appliquées aussi bien en chimie minérale qu'en chimie organique.

Le dernier chapitre montre que lorsque des composés organiques en solution, et même des organismes vivants, sont soumis à des radiations ionisantes ils produisent, par le moyen d'électrons solvatés, des atomes d'hydrogène et des radicaux hydroxyl, des radicaux organiques libres dont beaucoup ont souvent été décrits antérieurement. Il montre que la radiochimie n'est pas une science spécialisée, mais bien plutôt une technique expérimentale qui donne une information qui peut maintenant être unifiée avec les autres branches de la chimie organique et de la biochimie.

J. P. Dole-Robbe.

Ultrapureté. Méthodes et techniques, par M. Zief et R. Speights, publié par Marcel Dekker Inc., New York, 1972 ; 699 p.; \$ 37,50.

Les difficultés concernant la haute pureté des espèces chimiques se sont posées d'abord dans l'industrie de l'énergie nucléaire puis dans celle des semi-conducteurs et se sont largement généralisées. Le présent ouvrage fait le point de la préparation, de la manipulation et du stockage de produits chimiques ultra purs.

Il comprend quatre parties. Des exemples variés de préparations nécessitant des soins spéciaux sont donnés : halogénures alcalins, purification des solvants, sodium et potassium purs, pentoxyde de phosphore, paraxylène, isopropylbenzène, eau, cholestérol. Ces exemples sont traités en relation avec la méthode physique utilisée, par exemple, sublimation, cristallisation, chromatographie gaz-liquide, distillation, etc...

La deuxième partie concerne les manipulations pouvant provoquer des contaminations ne serait-ce que par l'air. La troisième partie est relative aux récipients : verre, silice, etc... La dernière partie concerne les problèmes de l'analyse de traces d'impuretés et énumère les techniques de spectroscopie d'émission, de spectroscopie de flamme, d'analyse par activation par les neutrons de spectrophotométrie dans le visible et par titration coulométrique.

Ce livre présente de l'intérêt pour les chimistes qui ont besoin de produits ou de haute pureté.

M. Durand.

Polymer chemistry,
par Bruno Vollmert (traduit de l'allemand par
Edmund H. Immergut),
publié par Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York,
1973; 652 p.; D.M. 72; U.S. \$ 27,50.

Il y a actuellement nombre de livres sur les polymères en langue anglaise. Certains couvrent l'ensemble du domaine, d'autres tirent vers les domaines voisins : chimie organique, chimie physique, physique de l'état solide. Il semblerait donc à première vue assez inutile de produire un nouveau livre, en plus en traduisant un ouvrage écrit en allemand.

Cependant l'ouvrage de Vollmert se distingue par la qualité de son contenu qui justifie sa publication et sa traduction. Tout en ayant un caractère éducatif de par son texte, ce livre présente de nombreuses figures et tableaux qui donnent un accès facile à de nombreuses données, tout en regrettant qu'il n'y ait pas des références bibliographiques. De plus le texte approfondit certaines propriétés et certains procédés et permet ainsi de saisir d'une manière intellectuellement plus satisfaisante des phénomènes un peu compliqués. Par ailleurs l'ouvrage présente la synthèse, la caractérisation et les propriétés des systèmes polymères d'une manière classique.

Dans le second chapitre l'accent est placé sur la description systématique et complète des différents types de processus de polymérisation et des techniques correspondantes avec un article fort bien venu sur les synthèses enzymatiques et de protéines qui ne sont pas habituellement incluses dans les ouvrages pédagogiques de chimie des polymères.

Le chapitre 3 est consacré aux propriétés de la macromolécule individuelle du point de vue chimie-physique : masses moléculaires, courbes de distribution, conformation. Ces détails fort importants sont habituellement traités superficiellement; ici un intérêt égal a été porté à l'expérimentation et à la théorie.

Le dernier et quatrième chapitre traite des états d'aggrégation moléculaire : après un préambule sur les forces intermoléculaires et les associations, l'auteur traite des solutions macromoléculaires, puis des gels, de l'état élastique et finalement de l'état solide. Cet exposé fait appel aux plus récents développements de la question.

Il convient de noter que la traduction effectuée par E. H. Immergut est non seulement une traduction mais également une mise à jour, effectuées par un homme lui-même spécialiste de ces questions. De plus la langue anglaise utilisée est très simple et intelligible.

Enfin la qualité de la présentation matérielle est excellente aussi bien par la composition typographique que par la qualité du papier. On note l'emploi du numéro de la page pour désigner les tableaux et figures qui s'y trouvent ce qui permet un report facile du texte au tableau ou à la figure désignée.

Il nous semble que le prix demandé pour un tel ouvrage (D.M. 72) n'est pas excessif vu les qualités qu'il réunit en ses 652 pages.

J. P. Dole-Robbe.

Fortschritte der chemischen Forschung, Topics in current chemistry. Schriftleitung : F. Boschke. Band 2g : Automation in analytical chemistry,
par P. Fletzek, K. Kuhn et al.,
publié par Springer-Verlag, Berlin, 1973; 103 p.; U.S. \$ 8,90.

Ce fascicule, qui fait partie d'une série *Progrès en recherche chimique*, consacré à l'automatisme en chimie analytique, décrit 5 appareils de dosages automatiques et les applications particulières de chacun d'entre eux : analyse séquentielle de la dégradation Edman des protéines et peptides, avec un modèle construit par Beckman; utilisation de l'analyseur chimique D.S.A. 560 en médecine pour la détermination d'une quarantaine de paramètres (Beckman), ou de celui de Braun-Systematik, selon Baustein. Les autoanalyseurs Technicon pour usage médical sont passés en revue. Un chapitre, enfin, concerne les contrôles automatiques dans l'industrie. Ces articles résument ainsi les réalisations nouvelles (antérieures à 1972) de plusieurs firmes dans des domaines bien définis, le plus souvent médicaux,

et s'ils s'adressent à des réalisations analytiques, ils relèvent toutefois davantage de l'ingénierie que de l'analyse à proprement parler, cette dernière n'apparaissant que sous forme d'énumération des applications de ces appareils.

S. Courtecuisse.

Topics in current chemistry, Band 37 : Chemical lasers,
par K. L. Kompa,
publié par Springer-Verlag, Berlin, 1973; 92 p.; U.S. \$ 14,10.

K. L. Kompa, qui avait déjà publié une revue sur les lasers chimiques en 1970 dans *Angew. Chem.*, et qui avait participé, aux côtés de G. C. Pimentel, à certains des premiers travaux sur ce sujet, en présente ici le point à la date de Mai 1972 (205 réf.). Rappelons que la première émission connue est celle du système H_2/Cl_2 décrit par Kasper et Pimentel en 1965.

Après un bref rappel des notions physiques de base (sur les caractéristiques de relaxation des molécules) et sur les conditions à remplir pour obtenir des oscillations et des impulsions dans un système chimique, l'auteur nous livre un compte rendu complet des systèmes connus : lasers basés sur la photo-dissociation, lasers utilisant H.F., et les autres hydracides halogénés, CO, etc. Les performances obtenues en opération continue ou pulsée sont décrites en détail dans le cas du laser H.F., de loin le plus étudié à ce jour, en particulier en ce qui concerne les montages à haute puissance.

Les perspectives de développement de nouveaux lasers chimiques (grâce, en particulier, aux progrès des recherches sur les mécanismes de transfert d'énergie) sont également considérées, ainsi que l'apport des lasers chimiques aux études de cinétique.

G. Mavel.

Topics in current chemistry, Band 42 : New concepts II,
par M. Simonetta et al.,
publié par Springer-Verlag, Berlin, 1973; 170 p.; U.S. \$ 22,20.

Ce fascicule comporte trois articles d'importance comparable : *Étude qualitative et semiquantitative des chemins réactionnels*, par M. Simonetta (47 p., 199 réf.). Ce chapitre comporte tout d'abord une description d'ensemble des règles de Woodward-Hoffmann et de leur application aux réactions électrocycliques, sigmatropiques, etc... L'auteur présente ensuite une discussion de l'utilisation du critère de localisation maximum pour le calcul des surfaces d'énergie potentielle des systèmes réactifs : il présente, avec un exemple à chaque fois, le cas des calculs de type E.H.M.O., S.C.F. (C.N.D.O., M.I.N.D.O.), « ab initio », etc., en terminant par le calcul des « trajectoires » dans le cas des systèmes simples.

Théorie des graphes et orbitales moléculaires, par I. Gutman et N. Trinajstić (45 p., 201 réf.). Les auteurs établissent d'abord (après quelques rappels sur la théorie des graphes, la représentation matricielle, etc.) l'équivalence entre la recherche des orbitales dans la méthode de Huckel et la recherche du spectre du graphe. Les théorèmes que l'on peut en déduire pour les systèmes alternants, l'établissement de la règle des $(4n + 2)$ de Hückel, le cas des structures de Kekulé (dans le cadre de la méthode de la mésomérie) sont ensuite présentés en détail. La liste des problèmes en suspens — en particulier en ce qui concerne les systèmes non alternants — est brièvement indiquée.

Interprétation des propriétés moléculaires basée sur le potentiel électrostatique moléculaire, par E. Scrocco et J. Tomasi (76 p., 86 réf.). Cet article repose principalement sur les travaux originaux des auteurs visant le calcul (grâce aux ordinateurs) des interactions moléculaires à partir du potentiel électrostatique. On sait en effet déduire celui-ci de la connaissance de la fonction d'onde de la molécule isolée. Des cartes de potentiel sont ainsi présentées pour plus de vingt molécules, plus ou moins simples, allant de H_2O ou NH_3 à l'adénine. Rejoignant ainsi les objectifs de M. Simonetta dans le premier article, les auteurs appliquent la méthode à la prédiction de la réactivité relative des groupements fonctionnels dans des réactions « ioniques », telle l'interaction eau-molécule organique permettant l'étude de la conformation des complexes correspondants.

G. Mavel.

Topics in current chemistry, Band 43 : New concepts III,
par P. Carsky et al.,
publié par Springer-Verlag, Berlin, 1973; 115 p.; U.S. \$ 19,70.

Alors que le précédent volume de *New Concepts* était consacré à des problèmes théoriques d'orbitales moléculaires et de réactivité, celui-ci est bâti autour de deux questions du domaine de la spectroscopie.

P. Cársky et R. Zahradník traitent (56 p., 113 réf.) de l'analyse quantitative des spectres électroniques des radicaux soit par des méthodes

semi-empiriques soit (dans des cas plus rares) par des méthodes *ab initio*. Leur article s'ouvre naturellement par la présentation du traitement quantique des systèmes possédant des couches incomplètes, traitement qui emprunte son formalisme à Roothan; compte tenu des possibilités du calcul électronique, l'accent est mis sur la méthode de Longuet-Higgins-Pople, particulièrement commode à utiliser dans l'approximation Z,D,O. Des exemples variés d'analyse sont ensuite passés en revue : les premiers concernent les radicaux hydrocarbures alternants ou non alternants de taille plus ou moins importante, justiciables d'approximations assez grossières; les suivants portent sur de petits radicaux (BH₂, HO₂, ...) dont on peut étudier l'ensemble des électrons de valence. Les spectres électroniques (et, dans quelques cas, photoélectroniques) correspondants sont reproduits; les résultats des analyses sont reportés sous forme de tables.

H. Hartmann, K. H. Lebert et K. P. Wanczek nous livrent ensuite une revue de la *spectroscopie de résonance cyclotronique des ions* (I.C.R.) (59 p., 264 réf.) qui se distingue de celles qui l'ont précédée dans les dernières années (dont celle de Beauchamp dans les *Ann. Rev. Phys. Chem.*) en mettant l'accent sur l'apport de la technique à la connaissance des *réactions entre ion et molécule*. Après une description très poussée du principe et de la réalisation des spectromètres (surtout du plus répandu d'entre eux, le « syrotron » de Varian) ainsi que de l'exploitation des données expérimentales, les auteurs passent aux diverses applications : mesure des sections efficaces et des fréquences de collision; étude des déplacements nucléophiles en phase gazeuse (tels que CH₃FH⁺ + N₂ → CH₃N⁺ + HF); réactions de photo-dissociation, de réarrangement, etc.; en les illustrant de nombreuses tables. Les cas les plus intéressants en pratique (réactions de l'hydrogène, des hydrocarbures, halogénures d'alcanes et d'alcènes) sont détaillés.
G. Mavel.

Advances in polymer science. Band 13. Thermal analysis of polymers,
par W. Wrasidlo,
publié par Springer-Verlag, 1974; 99 p.; D.M. 46.

L'énorme développement du sujet au cours de la dernière décennie est traduit par le grand nombre de publications qui y sont consacrées, de même que des sociétés et des journaux nouvellement créés. Un ouvrage entier consacré à l'analyse thermique (R. C. Mac Kenzie, *Differential Thermal Analysis* 2 vol. Academic Press London and New York 1970-1972) y consacre un chapitre (polymères synthétiques) dans le premier volume et deux dans le second outre les explosifs et tous les chapitres généraux : thermodynamique et appareillage. Les aspects de l'analyse thermique des polymères sont trop nombreux pour être traités dans un ouvrage réduit comme celui examiné ici. L'attention est portée sur quelques problèmes de la caractérisation des polymères à l'état solide, par des techniques thermiques, un chapitre central dans la physique des polymères. De plus les problèmes d'analyse thermique des polymères sont beaucoup trop interdisciplinaires par nature pour conduire à une ligne cohérente pour la présentation. Un choix a donc été fait et la matière retenue a été séparée en trois parties à caractère plutôt théorique.

1. L'intervalle de transition vitreuse des polymères non cristallins.
2. La transformation de ces matériaux en structures ordonnées, par cristallisation.
3. La fusion des cristaux de polymères, précédée par une partie consacrée à un aspect pratique.
4. Les techniques expérimentales avec les derniers progrès dans les mesures.

L'exposé sur les théories de la transition vitreuse est long et souligne les insuffisances théoriques, tout en insistant sur leur aspect essentiel pour la compréhension des propriétés thermiques des verres organiques. Un intérêt particulier a été porté au polyéthylène qui sert de modèle dans ce domaine, tout en constatant que des simplifications abusives ont été faites dans l'interprétation du comportement.

Avec 93 pages de textes, largement illustrées, pour 46 D.M. soit 1 F/page, c'est un ouvrage cher.
J. P. Dole-Robbe.

Organic molecular photophysics. Vol. 1,
par John B. Birks,
publié par J. Wiley and Sons, Chichester, 1973; 600 p.; relié, £ 13,50.

Cet ouvrage est le premier d'un ensemble de deux volumes, de la série des « Monographs in Chemical Physics » de Wiley, qui est destiné à compléter le traité publié en 1970 par J. B. Birks dans cette même série, « Photophysics of aromatic molecules ». Cette fois-ci, l'éditeur a fait appel à des spécialistes particulièrement qualifiés pour présenter, de manière approfondie, un bilan des connaissances et l'état actuel des théories concernant divers phénomènes spectroscopiques ou « processus primaires », initiés par l'irradiation des molécules organiques. Les domaines traités sont les suivants :

Chapitre 1. *La spectroscopie des états électroniques- des hydrocarbures aromatiques*, par J. B. Birks (Manchester) (55 p.), qui,

après la classification de ces états, expose pour chacun d'eux les méthodes d'observation et d'identification.

Chapitre 2. *Fluorescence des molécules aromatiques à l'état de vapeurs*, par M. Stockburger (Göttingen) (45 p.), qui montre l'intérêt de l'excitation sur un niveau vibrationnel unique pour l'observation de transitions radiatives nettes « S.V.L. fluorescence ». Sont traités également les cas d'émission de fluorescence à partir du second état excité singulet et l'étude de la relaxation vibrationnelle à l'état excité.

Chapitre 3. *Absorption et luminescence des molécules aromatiques sous hautes pressions*, par H. W. Offen (Santa-Barbara) (48 p.), qui, à l'autre extrême, examine les modifications qu'apporte la pression aux caractéristiques spectroscopiques des molécules isolées dans des matrices inertes et aux interactions entre molécules organiques à l'état excité. L'intérêt de la variation de pression est qu'elle constitue l'unique méthode permettant de modifier, de manière graduée, l'environnement d'une molécule absorbante ou émettrice.

Chapitre 4. *Transitions non radiatives*, par B. R. Henry (Winnipeg) et W. Siebrand (Ottawa et Groningue) (84 p.), lesquels, après une introduction qualitative, développent le traitement quantitatif, essentiellement mathématique, de la théorie de ces transitions chez les molécules complexes.

Chapitre 5. *Lasers à colorants organiques*, par B. B. Snavely (Rochester) (57 p.), qui décrit les dispositifs actuels correspondant aux trois types d'excitation utilisés (« pompage » laser, excitation par éclairs ou par ondes continues), ainsi que les limites d'emploi des divers colorants dans ces lasers, instruments très prometteurs par leur capacité d'être « accordables ».

Chapitre 6. *Spectres d'absorption triplet-triplet des molécules organiques*, par H. Labhart et W. Heinzelmann (Zurich) (58 p.), qui présentent les méthodes expérimentales d'enregistrement utilisées, selon l'état des molécules (milieux rigides, solutions, gaz), ainsi qu'une compilation, sous forme de tableaux, des énergies (E_{T-T}) et coefficients d'absorption (ε_{T-T}) publiés dans la littérature jusqu'à septembre 1971.

Chapitre 7. *Excimères intramoléculaires*, par W. Klopffer (Francfort-sur-le-Main) (45 p.), qui discute, de manière détaillée, les règles de formation de ces espèces moléculaires excitées, en fonction des structures et des conditions de milieu, en les comparant aux excimères intermoléculaires. Sont traités également les cas des polymères vinyliques, comportant des motifs aromatiques, et ceux des biopolymères, tels que les acides nucléiques, ou de leurs modèles.

Chapitre 8. *Processus à vitesse contrôlée par la diffusion*, par A. H. Alwattar, M. D. Lumb et J. B. Birks (Manchester) (53 p.), où après l'exposé des théories de la diffusion, les auteurs expliquent et interprètent l'effet de divers facteurs (viscosité macroscopique du solvant, température, tailles respectives des molécules de soluté et de solvant) sur la vitesse de ces processus. Suit une discussion sur l'origine des déviations à la relation de Stokes-Einstein qui relie le coefficient de diffusion D à la température et à la viscosité du solvant.

Chapitre 9. *Photo-éjection d'électron par les molécules aromatiques en milieu condensé*, par R. Lesclaux et J. Joussot-Dubien (Bordeaux) (30 p.), où sont présentés, de manière très claire, les principes et les exemples de photo-ionisations à deux photons et à un seul photon, en milieu rigide puis en milieu fluide, et discutés les divers modes de captures d'électrons et autres effets de solvant.

Chapitre 10. *Interactions entre excitons chez les solides organiques*, par C. E. Swenberg et N. E. Geacintov (New York) (75 p.), lesquels décrivent les nombreux types d'interactions des espèces excitées, singulets et triplets, entre elles, ainsi qu'avec les électrons ou les photons, et discutent dans le détail leurs aspects expérimentaux et théoriques, en se référant particulièrement aux effets magnétiques. Il est à noter que tous ces articles, de haut niveau, comportent une bibliographie abondante, qui s'étend souvent jusqu'à 1972, et qu'à la fin de l'ouvrage, deux tables, par auteurs et par sujets, rendent les références particulièrement accessibles. Les spectroscopistes et les théoriciens au premier chef, mais aussi leurs proches parents que sont les photochimistes, y trouveront par suite une richesse d'information scientifique qui dépasse le plus souvent celle qu'ils pourraient rapporter de l'assistance à un Symposium international consacré à ce domaine.

J. Rigaudy.

Zeolite molecular sieves. Structure, Chemistry and use,
par D. W. Breck,
publié par John Wiley & Sons, Chichester, 1974; 771 p.; £ 18,00.

Depuis les premiers travaux d'Union Carbide sur les zéolites synthétiques, en 1948, près de dix mille articles et brevets ont été publiés sur le sujet. L'auteur, qui a participé à ces travaux presque depuis leur début, s'est proposé de rendre compte des aspects les plus variés de ces recherches en y incluant nombre de résultats inédits obtenus dans sa Société. La littérature ainsi disponible est couverte jusqu'à fin 1972.

Leur structure cristalline étant la clé de leurs propriétés, l'auteur consacre une description très détaillée et très illustrée (en particulier par des vues stéréoscopiques) aux divers types structuraux que présentent les sept groupes principaux de zéolites synthétiques, en insistant sur les aspects les plus importants pour les applications

(structure des canaux, du squelette, etc.) : cinquante tableaux condensent les données essentielles pour chaque type. Les zéolites d'origine naturelle présentant, en contre point, un intérêt non négligeable, un chapitre est consacré à trente-trois types d'origine ignée ou sédimentaire.

Les méthodes de *synthèse hydrothermale* sont ensuite présentées en grand détail avec les diagrammes de phase correspondants; de nombreux tableaux permettent l'identification (en particulier par diffraction des rayons X) des produits. Une grande part des données de ce chapitre provient de la littérature des brevets, dont la richesse est exceptionnelle en la matière. (La fabrication à l'échelle industrielle est traitée dans le chapitre final de l'ouvrage.)

Les *propriétés physiques* (optiques, électriques et diélectriques) et la caractérisation des grandeurs essentielles (état de l'eau par résonance et relaxations nucléaire et par diffusion des neutrons, structure « moléculaire » par infrarouge, porosité) sont ensuite envisagées, de même que les propriétés *chimiques* et les *réactions*. Une attention particulière est évidemment portée aux réactions d'*échange de cation* (pour lesquelles les zéolites montrent un comportement anormal comparé à celui des autres échangeurs minéraux et organiques) et d'*adsorption des gaz et vapeurs*, à l'état sec. De nombreuses courbes et tableaux résument l'essentiel des résultats obtenus sur ces questions fondamentales pour l'usage des zéolites, en particulier pour ce qui est du raffinage du pétrole et des gaz naturels. Une seule application importante, la catalyse (en particulier celle du craquage des hydrocarbures) a été laissée en dehors de l'ouvrage; elle mérite un livre entier à elle seule, l'auteur en envisage la préparation. On trouvera donc dans cet ouvrage, une somme de connaissances — dispersées jusqu'à ce jour — et d'un intérêt considérable pour les minéralistes et les physico-chimistes, sans compter, bien sûr, tous ceux qu'intéresse l'usage des zéolites.

G. Mavel.

Statistical thermodynamics,

par B. J. McClelland,

publié par Chapman et Hall, Londres, 1973.

Ce livre correspond à un cours de thermodynamique statistique. L'intention de l'auteur est de donner au lecteur d'une part un niveau de connaissance déterminé lui permettant d'appliquer concrètement ses acquisitions, d'autre part une compréhension aussi profonde que possible des principes de la thermodynamique.

Ce livre s'adresse à des étudiants en chimie physique. Il faut cependant noter qu'une bonne connaissance de la thermodynamique classique est nécessaire pour entreprendre avec profit la lecture de cet ouvrage. Après un court rappel concernant les unités utilisées appartenant au Système International et les principaux symboles, le livre est divisé en deux grandes parties :

la première (soit dix chapitres) est consacrée à la « théorie statistique » : celle de Maxwell-Boltzmann et à ses applications.

Parmi les sujets alors largement développés en raison de leur importance et des difficultés souvent rencontrées par l'étudiant pour une bonne compréhension, citons :

le calcul des propriétés thermodynamiques (énergie interne, entropie...), l'étude statistique des gaz, les changements d'état chimique avec le calcul pratique des constantes d'équilibre.

la deuxième (soit quatre chapitres) envisage des aspects complémentaires : application de la thermodynamique classique (équi-partition de l'énergie, distribution des vitesses des molécules d'un gaz parfait); étude du mécanisme des réactions (théorie du complexe activé); autres théories statistiques : loi de distribution de Bose-Einstein, de Fermi-Dirac.

A la fin de chaque chapitre, une série de problèmes permet au lecteur de vérifier l'état de ses connaissances. Ces exercices qui, souvent, permettent une meilleure compréhension de l'exposé ne sont malheureusement accompagnés d'aucun corrigé ni même de simples réponses et ceci est vraiment regrettable dans la mesure où de tels livres constituent des outils de travail.

Cet ouvrage d'un niveau élevé intéressera aussi bien le futur physicien ou le futur chimiste que le lecteur isolé, soucieux de pénétrer dans un domaine souvent mal compris de la physique.

M. Tardy.

Microwave spectroscopy of free radicals,

par Alan Carrington,

publié par Academic Press, Londres, 1974; 264 p.;

\$ 12,50.

Plutôt qu'une revue exhaustive des résultats obtenus en spectroscopie des microondes sur les radicaux libres, Carrington s'est proposé d'en traiter, en profondeur, quelques aspects essentiels, tant du point de vue expérimental que de celui de la théorie. Sa monographie englobe donc les études directes ou indirectes en microondes (à partir des spectres de rotation et de résonance électronique en phase gazeuse, d'une part, des expériences de double résonance optique-microondes ou de résonance sur jets moléculaires de l'autre) des trois types de « radicaux » qu'il reconnaît : molécules possédant des états électroniques fondamentaux à couche incomplète; molé-

cules possédant des états excités instables, molécules à couche fermée mais instables dans l'état fondamental (tels CF_3).

Chaque technique expérimentale fait donc, d'abord, l'objet d'une présentation très illustrée pour en saisir les éléments et les principes sans pour autant entrer dans le détail technologique : dans ce domaine où l'appareillage est le plus souvent de fabrication maison (ce qui « procure le même plaisir que le Meccano »), l'auteur commente quelques exemples historiques — d'une histoire toute récente, il est vrai, qui inclut en particulier la radioastronomie, science dont l'apport s'est révélé extrêmement bénéfique.

La théorie qui suit est celle des niveaux de rotation et de leur structure fine et hyperfine; elle débouche sur l'écriture de l'hamiltonien effectif des molécules diatomiques et sur une brève discussion du cas des molécules polyatomiques. La discussion des molécules diatomiques, véritable cœur de l'ouvrage, peut être ainsi abordée sur des exemples de complexité croissante pour des systèmes dans un état $^1\Sigma$ (Cs, AlF...); $^1\Pi$ (C_2 , excité); $^1\Delta$ (O_2 , SO...); $^2\Sigma$ (CN, OH, H_2^+) ou ceux, plus nombreux encore correspondant aux états $^2\Pi$, $^2\Sigma$ ou $^3\Pi$.

Le cas des molécules triatomiques clôt l'ouvrage avec un traitement détaillé du seul exemple connu de molécule linéaire dans un état dégénéré (NCO) et une discussion plus systématique des molécules non linéaires possédant un électron non apparié (NO_2 , ClO_2 et surtout HCO), celles à couche complète (HNO , CF_2 , SiF_2) étant plus rapidement traitées.

On le voit, la définition de « radical libre » qui est adoptée par Carrington est celle d'un spectroscopiste plus que d'un chimiste. L'ensemble de l'ouvrage est d'ailleurs d'une facture très personnelle, agrémentée de quelques touches d'humour et d'une lecture très agréable et très claire. On y trouvera aussi bien une introduction très progressive au sujet que des vues personnelles sur les voies d'avenir qu'il offre aux chercheurs. Il serait regrettable que l'audience de cet ouvrage ne dépasse pas le cercle des spécialistes; tous les physico chimistes y trouveront plaisir.

G. Mavel.

Reactive free radicals,

par J. M. Hay,

publié par Academic Press, Oxford, 1974; 158 p. ; \$ 11,50.

Rejetant la présentation classique de la chimie moléculaire, le présent volume interprète la réactivité des radicaux libres uniquement à partir de leur structure, c'est-à-dire en considérant la nature de l'orbitale contenant l'électron célibataire. Cette idée qui n'est pas originale en soi est une approche nouvelle du problème dans la mesure où l'auteur fait abstraction totalement du mode de synthèse de ces radicaux. Sous réserve de cette particularité, cet ouvrage est avant tout un ouvrage de base qui s'adresse à des étudiants du 3^e cycle ou à des chercheurs désirant aborder la chimie radicalaire.

Après la présentation des radicaux et de leur chimie (62 références), les chapitres suivants traitent de leur structure (54 références), de l'énergie de dissociation des liaisons (39 références), pour aborder enfin le problème de leur réactivité (111 références) en faisant une place particulière aux effets polaires dans ces réactions (7 références).

D. Bernard.

Matter energy, and life. Third edition,

par J. J. W. Baker, C. E. Allen,

publié par Addison-Wesley, Reading, 1974; 232 p.;

\$ 4,50.

Destiné avant tout à des étudiants débutant la chimie ce volume expose les principes nécessaires à la compréhension de la structure de la matière en vue d'une étude de la biologie.

L'exposé est très bien conçu et il est pratiquement impossible aux profanes de ne pas suivre la pensée de l'auteur qui, par exemple, partant des notions de matière et d'énergie réussit à introduire clairement des notions comme l'entropie et l'acido-basicité.

Ce cheminement permet une progression sans heurts de la thermodynamique à la chimie organique, cette deuxième partie traitant principalement des molécules rencontrées dans les organismes vivants, glucides, lipides et phospholipides, aminoacides et protéines. Il est bien évident que ce livre ne prétend pas être exhaustif comme un traité, mais la pédagogie dont fait preuve l'auteur pour introduire les différentes notions chimiques de base est remarquable et mérite de retenir l'attention.

D. Bernard.

Rodd's chemistry of carbon compounds. Second edition.

Volume III : Aromatic compounds, Part B,

par S. Coffey,

publié par Elsevier, Amsterdam, 1974; 519 p. ; Dfl 160,00.

La présentation des « composés de la chimie du carbone » de Rodd n'est plus nécessaire puisqu'elle a déjà une excellente réputation auprès de tous les chimistes organiciens. La deuxième partie de ce troisième volume comprend les chapitres 8 à 11. Les deux premiers traitent des quinones et dérivés ainsi que des composés benzéniques

dont un substituant comprend un atome d'azote. On trouve ensuite deux chapitres relatifs aux composés organométalliques aromatiques. Le dernier traite particulièrement d'un sujet très actuel : celui des métaux de transition et constitue une intéressante mise au point dans ce domaine.

Cet ouvrage possède les caractéristiques générales de ce traité et l'on y trouve un exposé clair et complet des acquisitions récentes les plus importantes; accompagné d'une abondante bibliographie (jusqu'en 1971).

G. Cahiez.

Ion exchange and solvent extraction,
par J. A. Marinsky et Yizhak Marcus. Vol. 6,
publié par Marcel Dekker, New York, 1974; 301 p.;
\$ 27,50.

Faisant suite au volume 3 de la même série, ce nouvel ouvrage est consacré à divers aspects de l'extraction liquide-liquide, mêlant ainsi applications et recherches de caractère fondamental.

Le premier chapitre de G. Schill (57 p., 89 réf.) porte sur l'extraction par paires d'ions des composés organiques. Le cas des ions ammoniums, de loin le plus étudié, permet d'illustrer le rôle des différents facteurs qui jouent sur la constante d'extraction (influence du contre-ion, de la phase organique, importance des réactions parasites, etc.). Le cas, plus complexe, des ions hydrophiles est ensuite considéré : la possibilité d'utiliser des extractants qui donnent à la fois un contre-ion et, en phase organique, un complexe avec la paire d'ions qui est formée permet d'obtenir des extractions particulièrement poussées, telles qu'avec les catécholamines, en présence d'acides dialkylphosphoriques. Les applications microanalytiques de la technique sont enfin brièvement passées en revue, en y comprenant les possibilités de sélectivité qu'offre l'usage de réactions masquantes.

La dynamique des procédés d'extraction fait l'objet du deuxième chapitre, de G. G. Pollock et A. I. Johnson (79 p., 78 réf.). Trente-trois des contributions les plus significatives sur ce sujet (soit sous l'angle théorique — traité par analyse ou par simulation —, soit sous l'angle expérimental — en y comprenant l'étude des techniques de contrôle) sont passées une à une en revue, certaines en plusieurs pages. Les auteurs en tirent des conclusions critiques sur les types de modèles utilisés et sur leur validité. Un appendice de près de 20 pages détaille, pour le néophyte, les concepts mathématiques de base de l'analyse dynamique (en particulier en régime pulsé).

On quitte le génie chimique pour la thermodynamique appliquée avec le chapitre de H. M. N. H. Irving (49 p., 61 réf.) sur l'utilisation du concept de solubilité en extraction liquide-liquide, en se plaçant dans le cadre strict de la théorie des solutions régulières. De nombreux systèmes sont décrits à titre d'exemples (extraction des nitrates d'euporium et de thorium, des halogénures de germanium, de la 8-hydroxyquinoline, des β -dicétones, etc.) puis les méthodes de détermination des paramètres de solubilité.

Le dernier chapitre, de B. Weaver est volumineux (89 p.) quoique restreint à l'extraction par solvant des terres rares et des actinides dans leur état trivalent (à l'exception de Sc et Pu). D'une abondante littérature (538 réf.) (pour une grande part peu accessible, en particulier sous forme de rapports), il tire une présentation raisonnée dans diverses classes d'agents extractants (phosphorés, aminés, cétones, etc.) — chacune accompagnée des données disponibles sur les performances obtenues. Il considère ensuite le problème du synergisme des extractants. Les rares applications industrielles connues sont enfin citées pour clore ce chapitre.

G. Mavel.

Careers in industrial research and development,
par J. H. Saunders,
publié par Marcel Dekker, New York, 1974; 254 p.;
cartonné : \$ 11,75; relié : \$ 7,75.

La recherche industrielle est très souvent opposée à la recherche fondamentale. Elle est en effet entourée d'un certain mystère car ses motivations et son organisation ne sont pas toujours comprises dans l'optique universitaire, berceau de la recherche. Ce livre se veut avant tout une présentation de ce monde avec ses règles et ses contraintes, pour permettre à l'étudiant d'orienter sa carrière en connaissance de cause.

Il est abordé successivement les notions de recherche et de développement, les motivations du chercheur industriel, les règles régissant la vie industrielle, l'organisation des laboratoires, des centres de recherche et des sociétés, le recrutement et la promotion des chercheurs, le choix des programmes de recherche et leurs objectifs, le critère de créativité, le problème de la communication, les brevets,

les notions de coûts et de profits, le problème des relations publiques et enfin les facteurs humains (personnalité, sens des responsabilités, ingéniosité, ...).

Cet ouvrage, qui a donc le mérite de présenter un certain nombre d'aspects de la recherche industrielle, s'adresse avant tout aux étudiants sur le point d'entrer dans la vie active; il est à conseiller également à tous ceux, ingénieurs, chercheurs et enseignants, qui sont en rapport avec ce domaine d'activité.

D. Bernard.

Treatise on analytical chemistry. Vol. 9, part 1: Theory and practice,
par I. M. Kolthoff, P. J. Elving et E. B. Sandell Ed.,
publié par John Wiley, Chichester, 1972; 552 p.; £ 12.

Le traité de chimie analytique dont les Professeurs Kolthoff, Elving et Sandell sont les éditeurs s'enrichit d'une nouvelle unité avec la parution de ce volume. Celui-ci constitue le 9^e tome de la première partie du traité, *Théorie et pratique*, et il est consacré aux méthodes radioactives et à l'application des mesures.

Les différents chapitres qui composent cet ouvrage sont les suivants :

Section D 6 : Méthodes radioactives

Chapitre 94 : *Méthodes isotopiques et radioactives d'analyse : nature, étendue, limitations et corrélations*, par H. L. Finston (40 pages, 32 références).

Chapitre 95 : *Radiations nucléaires : caractéristiques et détection*, par H. L. Finston (38 pages, 15 références).

Chapitre 96 : *Séparations radiochimiques*, par C. E. Crouthamel et R. R. Heinrich (44 pages, 305 références).

Chapitre 97 : *Techniques utilisant un traceur*, par W. Seaman (68 pages, 165 références).

Chapitre 98 : *L'analyse par activation*, par V. P. Guinn (58 pages, 18 références).

Section E : Application de la mesure

Chapitre 99 : *Combinaison des propriétés physiques et chimiques pour la caractérisation et l'analyse*, par R. W. King (190 pages, 248 références).

Chapitre 100 : *L'analyse de traces : aspects essentiels*, par R. K. Skogerboe et G. H. Morrison (25 pages, 30 références).

Chapitre 101 : *Détermination de la pureté*, par F. H. Stross et J. H. Badley (68 pages, 175 références).

La section D 6 est conçue de manière à présenter les deux grandes méthodes radiochimiques d'analyse : celle qui utilise des traceurs (que ce soit l'analyse par indicateurs radioactifs, la dilution isotopique ou l'analyse radiométrique) (chapitre 97) et l'analyse par activation (chapitre 98). Mais afin que ces deux chapitres puissent être lus sans difficulté même par un non-spécialiste, ils sont précédés de deux autres (chapitres 94 et 95) qui sont des rappels des notions fondamentales de la radioactivité et d'un troisième (chapitre 96) qui est un exposé des différentes techniques de séparation radiochimique utilisables (échange isotopique, séparation des traceurs, méthodes électrochimiques, formation de radiocolloïdes).

La section E est, pour une part, l'aboutissement de la 1^{re} partie du traité puisqu'elle est consacrée aux applications des mesures réalisées en utilisant les méthodes décrites précédemment. Le problème du choix de la propriété, physique ou chimique, à mettre en œuvre pour caractériser ou analyser une substance (principalement organique) est particulièrement bien traité dans le chapitre 99. Il en est de même du problème de l'analyse des traces (chapitre 100) qui revêt bien souvent une importance capitale; après un rappel des techniques de mesure instrumentale utilisables dans ce domaine, et des problèmes de prétraitement et d'échantillonnage, les auteurs terminent ce chapitre par un aperçu sur les questions de précision et de sélectivité, très importantes dans ce cas. Le dernier chapitre, consacré à la détermination de la pureté d'une substance, se rattache tout naturellement au précédent. Après avoir rappelé les différentes méthodes de séparation utilisables pour isoler un produit pur, les auteurs passent en revue les différents moyens de déterminer son degré de pureté (méthode mesurant une propriété physique du produit, méthodes chimiques et électrochimiques, colorimétrie, méthodes spectroscopiques et radiochimiques).

La réputation du Traité de chimie analytique du Professeur Kolthoff n'est plus à faire pour qu'il soit encore nécessaire de recommander cet ouvrage auprès des chimistes analystes. Mais au-delà de ceux-ci, nous pensons qu'il peut intéresser l'ensemble des chimistes pour qui la caractérisation d'un produit ou la détermination de son degré de pureté sont des problèmes courants.

G. Durand.

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^e.

Mardi 25 février 1975, M. J. d'Angelo : *Isolement, détermination de structure et mécanisme d'action d'un contaminant de l'acide oxaloacétique commercial, inhibiteur de la tyrosine amino transférase.*

Mardi 4 mars 1975, M. J. F. Normant (Paris) :

Réactions entre organométalliques (Mg, Li) et composés à halogène positif. De l'influence de Cu^I sur la compétition : condensation, échange M/X.

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

Les conférences auront lieu dans l'amphithéâtre de l'I.C.S.N.

Mercredi 19 février 1975 à 16 heures, M. P. Albrecht (Université Louis-Pasteur, Strasbourg) :

Composés poly-cycliques dans les sédiments et les pétroles ; origines et évolutions.

Séminaires de chimie organique de l'E.N.S.C.P.

Ces séminaires auront lieu à 16 h 30 à l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris 5^e (Amphithéâtre C).

Jeudi 6 mars 1975, M. R. Portier (E.N.S.C.P.) :

Théorie des groupes : application au cas de quelques molécules simples.

Jeudi 13 mars 1975, M. J.-M. Cense (E.N.S.C.P.) :

Les intelligences artificielles : application à la chimie organique.

Séminaires de chimie de l'état solide 1974-1975 (9^e année)

Les couches minces et leurs applications

La seconde journée d'études, organisée sous l'égide du Professeur G. A. Boutry, aura lieu le vendredi 21 mars 1975 dans l'amphithéâtre du Centre d'Études Nucléaires,

avenue des Martyrs à Grenoble. Le programme est le suivant :

9 heures, Mme L. Peccoud et M. Montier (Laboratoire électronique et technologie de l'informatique, C.E.N., Grenoble) : *Élaboration de films minces par dépôt en phase gazeuse et caractérisation en vue d'applications à la microélectronique.*

10 heures, M. J. P. Pestie (Centre de Recherches, C.G.E., Marcoussis) : *Les couches métalliques pour dispositifs à transistors bipolaires.*

11 heures, Pause.

11 h 30, M. J. P. Droguet (Division microélectronique, S.I.N.T.R.A., Asnières) : *Couches minces résistives sur verres.*

12 h 30, Déjeuner au C.E.N. pour les personnes inscrites.

14 h 30, MM. J. Daval, B. Ferrand, D. Challeton et J. C. Peuzin (Laboratoire électronique et technologie de l'informatique, C.E.N., Grenoble) : *Applications à l'optique intégrée de grenats ferrimagnétiques en couches minces.*

15 h 30, Pause.

16 heures à environ 18 heures, Autres exposés (en préparation).

Pour participer au déjeuner, envoyez 20 F à MM. J. Suchet, Laboratoire de chimie structurale, Université René-Descartes, 4, avenue de l'Observatoire, 75006 Paris, ou à J. Elston, C.E.N.G./L.E.T.I., B.P. 85, Centre de tri, 38042 Grenoble Cedex.

Séminaires de chimie de l'état solide (10^e année)

Les séminaires auront lieu, pour la dernière fois, durant l'hiver 1975/1976. Leur thème central *Bilan et perspectives en chimie des solides* sera placé sous l'égide de Pierre Piganiol, Président de l'Association Internationale des Futuribles. Nous espérons organiser, comme d'habitude, deux journées d'études.

Ce communiqué est diffusé avec six mois d'avance sur le calendrier habituel pour que les auteurs d'exposés, de mise au point ou de prospective aient le temps de préparer spécialement ceux-ci. Les mises au point pourront concerner les différentes sous-disciplines de la chimie des solides (diagrammes de phases, synthèses, cristallo-genèse, polymérisation, caractérisation, modèles empiriques) ou les différentes catégories de solides (métalliques, semi-conducteurs, organiques, réfractaires, magnétiques, optiques). Les études de prospective tiendront compte des problèmes de pollution, du coût de l'énergie et du développement des techniques physiques. La coordination de ces travaux sera assurée par M. Suchet,

Laboratoire de chimie structurale, Université René-Descartes, 4, avenue de l'Observatoire, 75006 Paris.

Les textes des exposés présentés aux deux journées d'études des séminaires 1975/1976 seront publiés dans le volume 10, qui sera le dernier de notre série.

Groupe polyphénols

L'Assemblée annuelle du Groupe polyphénols se réunira en 1975 en Italie; les travaux se dérouleront dans la Villa Feltrinelli de l'Université de Milan, à Gargnano (lac de Garde) du 21 au 23 mai. Deux groupes de thèmes ont été retenus pour les communications :

A. Recherche de base

A.1. Structure et synthèse des polyphénols.

A.2. Biosynthèse et biodégradation des polyphénols.

B. Recherche appliquée

B.1. Rôle des polyphénols dans les caractères organoleptiques des aliments.

B.2. Problèmes liés à la présence de polyphénols dans l'élaboration des produits d'origine végétale.

B.3. Utilisation des polyphénols en thérapie, en cosmétique et comme additifs alimentaires.

Une conférence plénière ouvrira les travaux qui se dérouleront ensuite par sections.

Pour tous renseignements, s'adresser le plus tôt possible à : Prof. Paolo Manitto, Istituto di Chimica Organica, 50, Via Saldini, I-20133 Milano, Italie.

Le Groupe polyphénols, association internationale de langue française, s'est fixé pour objet de promouvoir l'étude des polyphénols, tant sur le plan fondamental que sur le plan des applications pratiques, et de faciliter les échanges d'informations entre chercheurs de toutes disciplines concernés par ces substances.

Créé à l'initiative de jeunes chercheurs de l'Institut National de la Recherche Agronomique en 1970, il a rapidement suscité l'intérêt de nombreux laboratoires universitaires et industriels français et étrangers, comme en témoigne le nombre croissant des participants aux Assemblées annuelles 1972 (Narbonne, 100 participants), 1973 (Pont-de-la-Morge, Suisse, 120 participants) et 1974 (Lyon, plus de 150 participants).

Toute personne intéressée par le Groupe polyphénols est priée de s'adresser pour tous renseignements à M. Michel Bourzeix, Station d'œnologie et de technologie végétale (I.N.R.A.), 11104 Narbonne. Tél. : (64) 32.04.86.

Bases scientifiques pour la préparation des catalyseurs solides

Un symposium international aura lieu du 15 au 17 octobre 1975 à Bruxelles, patronné par la Division de catalyse de la Société Chimique de Belgique. Il sera consacré aux domaines scientifiques concernés par : la préparation de catalyseurs solides réels, c'est-à-dire d'intérêt industriel, tels les alliages, les oxydes mixtes, les sulfures et les carbures, etc..., selon les procédés de coprécipitation, d'imprégnation, de gélification, de pyrolyse, etc...; la mise en forme des catalyseurs;

l'activation et les phénomènes associés; le contrôle des propriétés physiques telles la résistance mécanique, le comportement thermique, la stabilité structurale, etc...

Les résumés des communications doivent parvenir avant le début février 1975.

Pour plus de renseignements, veuillez vous adresser à :

MM. B. Delmon, Président de la Division de catalyse; ou Dr. G. Poncelet, Secrétaire du symposium, Laboratoire de chimie du solide et de catalyse, place Croix-du-Sud, 1, 1348 Louvain-la-Neuve.

5^e Colloque national de chromatographie par perméation de gel

Comme il avait été annoncé, lors du précédent colloque (Lyon, mars 1974), le 5^e Colloque national de G.P.C. sera organisé par le Laboratoire de physico-chimie macromoléculaire de l'Université Pierre-et-Marie-Curie (Professeur C. Quivoron) et se tiendra les 30 et 31 octobre 1975 à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris.

Les personnes intéressées sont priées de faire parvenir avant le 15 mars 1975 à M. James Lesec, G.P.C.-Paris, E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, leurs noms, lieu de travail, fonction, adresse et s'ils désirent présenter une communication, le thème ou mieux, le titre de cette communication.

Cette pré-inscription vous permettra de recevoir, par la suite, une circulaire plus détaillée.

Analisis reparaît

En effet, cette revue créée en Avril 1972 par la fusion de « Chimie Analytique » de la Société de Chimie Industrielle, et de « Méthodes Physiques d'Analyse » qui appartenait au G.A.M.S. (Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques et Physico-Chimiques d'Analyse) avait dû interrompre soudainement sa publication en Octobre 1973 à la suite de difficultés financières de la Société éditrice.

Masson et Cie en assurera désormais l'édition et la diffusion et, à partir de 1975, Analisis paraîtra sous une couverture modifiée et avec une nouvelle présentation typographique.

Mais auparavant, grâce à la compréhension de nos nouveaux éditeurs, nos abonnés vont recevoir d'ici la fin de l'année, deux fascicules qui compléteront le volume 2 actuellement en cours, et qui assureront la liaison avec le volume 3 qui débutera en 1975 avec la nouvelle présentation. Certains abonnés résidant à l'étranger vont aussi recevoir prochainement le fascicule 8 de 1973 dont l'envoi avait été suspendu par l'imprimeur.

Ainsi, Analisis, grâce aux efforts de tous, va pouvoir retrouver sa place et remplir à nouveau son rôle parmi les chimistes analystes de toutes les disciplines.

En terminant, nous voulons remercier les constructeurs et négociants en appareils et fournitures de laboratoires qui veulent bien nous apporter leur appui et nous comptons sur leur fidélité dans l'avenir.

Nous comptons également sur la fidélité de nos abonnés et leur demandons, malgré la date tardive de cette reprise, de prévoir dès maintenant dans leur budget, le renouvellement de leur abonnement en 1975 (France : 180 F, Étranger : 200 F). Ils seront sollicités au cours du prochain trimestre.

Nouvelles de l'I.U.P.A.C.

1^o Les cinq nouvelles publications suivantes ont paru dans *Pure and Applied Chemistry* en 1974 (Vol. 37, N^o 4) :

Recommendations on Nomenclature for Chemistry Electrochemical Nomenclature. Quantities and Units in Clinical Chemistry. List of Quantities in Clinical Chemistry. Atomic Weights of the Elements 1973.

Des tirés à part de ces textes sont disponibles au Secrétariat de l'I.U.P.A.C. : Bank Court Chambers, 2-3, Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF, UK.

2^o Le premier numéro de la revue *International Newsletter on Chemical Education* a paru en novembre 1974. Édité par le

Comité de l'enseignement de la chimie de l'I.U.P.A.C. cette revue est distribuée gratuitement sur simple demande par le secrétariat de l'I.U.P.A.C. (adresse au paragraphe précédent).

Communiqué des Facultés Universitaires de Namur

Les Facultés Universitaires de Namur seraient heureuses d'accueillir dans leurs Laboratoires de chimie, des étudiants ou chercheurs étrangers désireux poursuivre des recherches pour l'obtention d'un doctorat, ou désireux se spécialiser, ou souhaitant effectuer un stage post-doctoral, en chimie organique, pour une période allant de 6 mois, à 1 an renouvelable.

Les centres d'intérêts du laboratoire sont axés en synthèse organique et principalement :

a. sur les méthodes nouvelles de synthèse comprenant la mise au point de réactifs nouveaux;

b. la biosynthèse;

c. la synthèse de composés biologiquement actifs;

d. le biomimétisme en synthèse.

Les diplômes exigés sont pour les stages de perfectionnement ou les doctorats : la licence en sciences chimiques ou tout diplôme reconnu équivalent. Pour les stages post-doctoraux : le Doctorat ou diplôme reconnu équivalent et si possible, une lettre d'introduction du directeur de thèse, justifiant des aptitudes à la recherche du candidat. Les Facultés Universitaires de Namur qui ont ouvert leur centre de recherche et d'enseignement niveau doctorat depuis deux ans offrent des possibilités réelles de travail dans un cadre agréable. Les laboratoires modernes, sont équipés en matériel classique de recherche en chimie organique : spectromètres infrarouge, ultraviolet, de résonance magnétique nucléaire, protonique et carbone 13, spectromètre de masse.

Certaines facilités financières ou de logement pourraient être accordées.

Pour tous renseignements, s'adresser au Prof. A. Krief, Facultés Universitaires de Namur, Département de chimie, 61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur, Belgique.

Stages de formation permanente

Stages de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Les trois stages suivants seront organisés en 1975 :

1. La pollution atmosphérique du 7 au 11 avril.

2. Résidus urbains et déchets industriels du 26 au 30 mai.

3. Pollution des eaux du 13 au 17 octobre. Pour tous renseignements, s'adresser à l'École, Centre C.G.I.E., 158 bis, Cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne Cedex.

Stages de l'Université de Bordeaux I

Un stage sur le thème « Corrosion et protection des métaux » est organisé du 21 au 25 avril.

Pour tous renseignements, écrire à l'adresse suivante : Université de Bordeaux I, Service de Formation Continue, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence.

École d'été « Chimie moléculaire des éléments de transition »

Cette école aura lieu du 7 au 17 septembre 1975 à Solignac (Haute-Vienne). Elle a pour objectif de promouvoir la chimie

moléculaire des éléments de transition et d'établir un carrefour où se rencontreront les chercheurs de disciplines voisines et les chercheurs de l'industrie.

Les thèmes retenus sont : *symétrie et spectroscopie moléculaire ; liaison chimique dans les complexes usuels ; synthèse de complexes et d'organométalliques ; stabilité et labilité des complexes ; réactivité et catalyse.*

Ces thèmes seront traités en trois phases : exposés généraux, travaux par petits groupes puis réunions de synthèse.

L'allocation d'ouverture sera prononcée par le Professeur F. Gallais.

Cette école est inscrite au programme 1975 de la Formation Permanente du C.N.R.S.

Pour les chercheurs du C.N.R.S. et les enseignants-chercheurs des formations de recherches propres ou associées au C.N.R.S., la totalité des frais (enseignement, séjour et voyage) sera prise en charge par le C.N.R.S.

Cette école est également ouverte aux autres universitaires et aux ingénieurs du secteur privé. Pour ceux-ci, le coût du stage est imputable sur la taxe de Formation Continue. Les demandes d'inscription devront être adressées, si possible avant le 30 mars 1975, à l'adresse suivante : S.U.F.C.O.B., Université de Dijon, B.P. 138, 21004 Dijon Cedex, Tél. 30.72.32.

Les personnes intéressées pourront obtenir des renseignements complémentaires près des membres du comité d'organisation (J. Tirouflet, Dijon; J. Ducom, Paris; J. Dehand, Strasbourg; H. Kagan, Paris-sud; O. Kahn, Paris; J. P. Laurent, Toulouse; G. Riess, Nice).

Le nombre des participants sera limité à 60.

Prix Bardet

Le Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques et physico-chimiques d'analyse (G.A.M.S.) décerne chaque année un prix, le Prix Bardet, du nom de son premier Président, destiné à récompenser un travail expérimental d'appareillage ou de méthode présentant un incontestable caractère novateur et ayant fait l'objet d'une publication en langue française dans les deux années qui précèdent celle de sa distribution. Le montant en sera, pour 1975, de 1 500 F.

Le travail doit s'inscrire dans le cadre des activités du G.A.M.S., à savoir, notamment : la spectrométrie d'émission, la spectrométrie de flamme, d'absorption ou de fluorescence atomiques, la spectrométrie moléculaire (absorptions I.R., visible, effet Raman, R.M.N., etc.), la spectrométrie X (émission X, fluorescence X, diffraction X), la spectrométrie de masse, la spectroscopie photoélectronique (E.S.C.A.), la chromatographie en phase gazeuse, sans que cette énumération soit limitative. Il peut s'agir d'un travail de thèse, ou d'une recherche effectuée dans des laboratoires universitaires, industriels ou d'administrations, que ces laboratoires soient adhérents ou non au G.A.M.S.

Les travaux publiés en langue française, en 1973 ou 1974, devront être adressés, en trois exemplaires, au Secrétariat du G.A.M.S., 10, rue du Delta, 75009 Paris,

et postés au plus tard le 31 mai 1975 (le cachet de la poste faisant foi). Joindre un curriculum vitae.

Prix Roussel 1976

En raison de l'importance toujours croissante des stéroïdes en thérapeutique, le regretté Président J. C. Roussel, qui dirigea le Groupe français bien connu pour son activité pharmaceutique, a créé en 1969 un Prix international destiné à stimuler des nouvelles recherches dans ce domaine. Ce Prix est attribué tous les deux ans à un chimiste ou un biochimiste dont le travail aura été retenu par un Jury international formé de personnalités scientifiques éminentes.

Le premier Prix Roussel a été décerné, en 1970, au Professeur W. S. Johnson pour ses travaux sur la synthèse stéroïde non enzymatique de type biogénétique, le second Prix, en 1972, au Professeur J. W. Cornforth pour ses travaux sur la biosynthèse du cholestérol, et le troisième Prix, en 1974, aux Professeurs E. Kodicek et H. F. De Luca pour leurs travaux sur les métabolites et le mécanisme d'action du cholécalficérol.

Le prochain Prix Roussel, d'un montant de \$ 10 000, qui sera décerné en juin 1976, est réservé aux travaux publiés dans le domaine des stéroïdes et des composés analogues, avant le 31 décembre 1975.

La composition du Jury pour l'année 1976 est la suivante :

Président : Sir Derek Barton;

Membres : Professeurs K. Bloch, E. Diczfalusy, A. Eschenmoser, J. Jacques, G. Ourisson, I. V. Torgov;

Secrétaire : J. Mathieu.

Les candidats au Prix Roussel peuvent être de toute nationalité et travailler dans tout type de laboratoire. Ils devront être présentés par une personnalité de haut niveau scientifique, soutenue par deux autres parrains.

Les candidatures doivent être adressées avant le 1^{er} mars 1976 au Président ou au Secrétaire du Jury. Tous renseignements complémentaires seront fournis par ce dernier : Professeur J. Mathieu, Centre de Recherches Roussel-Uclaf, 93230 Romainville.

La vie universitaire

Nominations

Par arrêté en date du 19 octobre 1974, M. Jean-Claude Guy, professeur à l'Université de Paris V, est nommé professeur à exercice partiel à l'École Polytechnique pour une durée de cinq ans à compter du 1^{er} octobre 1974.

Par arrêté en date du 19 octobre 1974, M. Paul Fetizon, professeur à l'Université de Paris-sud, est nommé professeur à exercice partiel à l'École Polytechnique pour une durée de huit mois à compter du 1^{er} février 1975.

Par décret en date du 18 décembre 1974, M. Claude Guéillot, professeur sans chaire à l'Université de Rennes I, est nommé professeur titulaire des Universités à compter du 1^{er} octobre 1974.

UNE SOCIÉTÉ AUTRICHIENNE INSTALLE "CLEF EN MAIN" UNE USINE CHIMIQUE PRES DE LEIPZIG (R.D.A.)

Un contrat prévoyant la construction d'une installation complète de fabrication d'oxyde d'éthylène pour l'usine chimique de BUNA (R.D.A.) vient d'être signé entre AUSSENHANDELS-ORGANISATION INDUSTRIENLAGEN IMPORT et le groupe VÖEST-ALPINE.

Cette usine représentant environ 260 millions de francs produira 100.000 tonnes d'oxyde d'éthylène par an, à partir de 1977. Le contrat prévoit la réalisation de l'ensemble des travaux d'études, la fourniture des équipements, le montage et la construction ainsi que la mise en service de l'usine.

C'est déjà VÖEST-ALPINE qui avait construit l'usine de fabrication d'éthylène de Böhlen près de Leipzig.

La nouvelle usine de BUNA transformera l'éthylène produit par l'usine de BÖHLEN en produits de base pour la production de matières plastiques, de détergents, d'adjuvants textiles et d'émulsifiants.

Dans le domaine de la pétrochimie, le groupe VÖEST a signé avec la Mauritanie et le Congo 2 importants contrats pour la construction de raffineries.

L'AUTRICHE VEND SES CERVEAUX

Si vous désirez des informations complémentaires, adressez-vous à...

Délégation Commerciale d'Autriche

22, rue de l'Arcade - 75008 PARIS - 265.67.35
109, rue de Sèze - 69006 LYON - 24.07.84

PUBLICIS M 2333



Informations S.C.F.

45 Réunions

Séminaire de la S.C.F. du jeudi 20 février 1975, à Paris

Division de chimie organique : Journée parisienne du jeudi 13 mars 1975

Section d'Orléans, séance du jeudi 20 février 1975

Section de Marseille-Nice, séance du lundi 20 mars 1975, à Marseille

45 Communiqués

Assemblée annuelle 1975

Division de chimie analytique : Journées de chromatographie des 24 et 25 avril 1975, à Paris

Division de l'enseignement de la chimie : communiqués

Section de Poitiers-Limoges-Tours : Journées d'étude sur les nitrures des 15 et 16 avril 1975, à Limoges

46 Nouveaux Membres

46 Nécrologie

46 Compte rendu des séances des Sections régionales

52 Demandes et offres diverses

Réunions

Séminaires de la Société Chimique de France

Le séminaire du mois de février 1975, organisé par la Division de chimie organique, aura lieu le jeudi 20 à 14 h 30 (amphi A), à l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, Paris 5^e. Les conférences suivantes seront présentées :

Acidités en phase vapeur,

par M. C. Agami (C.N.R.S.).

Les milieux « superacides »,

par M. J.-C. Jacquesy (Poitiers).

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

Division de chimie organique

Journée parisienne de la Division

La journée parisienne de la Division de chimie organique aura lieu le jeudi 13 mars 1975 à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, amphithéâtre A, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie (5^e) (parking disponible rue Soufflot).

Le programme de cette journée est le suivant :

de 9 h 15 à 10 h 15 : Professeur A. Rassat (C.E.N. Grenoble) :

Quelques applications de la symétrie en chimie organique pratique ;

de 11 h 15 à 12 h 15 : Professeur G. D. Mateescu (Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio) :

Applications chimiques de la spectroscopie photoélectronique par rayons X, possibilités et limites, corrélation avec d'autres méthodes ; de 15 à 16 heures : Professeur D. Seebach (J. Liebig, Universität, Giessen) :

Asymmetric synthesis with tartaric acid derived auxiliaries ;

de 17 à 18 heures : Professeur H. G. Viehe (Université de Louvain) : *Nouvelles synthèses avec des sels d'immonium et des composés nitrés insaturés*.

Cette journée remplace le Séminaire S.C.F. du mois de mars.

Section d'Orléans

Séance du jeudi 20 février 1975

La réunion aura lieu, à 17 heures, dans l'amphithéâtre n° 3 de l'U.E.R. Sciences d'Orléans-La Source.

Mme A. Oberlin (C.N.R.S., Laboratoire Marcel-Mathieu) présentera une conférence intitulée :

Méthodes modernes de la microscopie électronique.

Section de Marseille-Nice

Séance du lundi 20 mars 1975

La Section de Marseille-Nice recevra, le lundi 10 mars 1975, le Professeur David R. Williams, du Département de chimie de l'Université de St. Andrews (Écosse) qui fera, à 17 heures, une conférence relative à la réforme des études de chimie dans son Université sous le titre : *Integrated and Interdisciplinary Science Syllabuses*.

Cette conférence aura lieu dans l'un des amphithéâtres de l'Université de Provence, place Victor-Hugo, à Marseille.

Communiqués

Assemblée annuelle 1975

Organisée par la Section de Caen, l'Assemblée annuelle de la Société Chimique de France se tiendra dans cette ville les 28, 29 et 30 mai 1975.

Présentation, envoi des résumés des communications

Les résumés des communications de l'Assemblée annuelle, comme d'ailleurs tous les résumés destinés aux réunions de la S.C.F., doivent être présentés de la manière suivante :

a) le titre de la communication souligné (éviter d'écrire le texte en lettres capitales) ;

b) les noms des auteurs précédés de M., Mme ou Mlle et des initiales des prénoms (le tout souligné) ;

c) le texte de la communication, d'une vingtaine de lignes au maximum (éviter de souligner les mots). Nous rappelons que les composés chimiques doivent être désignés par des chiffres arabes soulignés et que les formules développées doivent être dessinées avec le plus grand soin ;

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

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

Adresser les résumés *avant le 3 mars 1975* aux Secrétaires des Divisions de la Société Chimique de France :

Division de chimie analytique : Mme D. Bauer, Laboratoire de chimie analytique, E.S.P.C.I., 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05 (tél. 535.00.04).

Division de chimie organique : M. M. Maumy, Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris ;

Division de chimie physique et chimie minérale : M. P. Besançon, Laboratoire de chimie minérale, Université René-Descartes, 4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06 (tél. 326.26.80, poste 294) ;

Division de l'enseignement de la chimie : M. G. Soussan, Laboratoire de chimie organométallique, Bâtiment 411, Université Paris-Sud, 91405 Orsay (tél. 907.78.21, poste 019).

Division de chimie analytique

Journées de chromatographie

Les journées de chromatographie en phase liquide des jeudi 24 et vendredi 25 avril 1975, organisées par le Groupe d'étude de la chromatographie pour la Division de chimie analytique, auront lieu à l'École Nationale Supérieure de Physique et Chimie Industrielles (10, rue Vauquelin, Paris V^e).

Trois sujets d'actualité en chromatographie en phase liquide seront abordés. Une exposition de matériel et de produits pour chromatographie se déroulera simultanément.

Jeudi 24 avril 1975

Thème I : Chromatographie et analyse fonctionnelle

9 heures, Conférence d'introduction : *Chromatographies avec couplages modificateurs de structures*, par L. Peyron (Établissements Lautier fils, Grasse).

10 heures, *Mise en jeu d'équilibres ioniques en chromatographie de partage et analyse fonctionnelle de substances ionisables*, par R. L. Munier (C.N.R.S., Institut Pasteur, Paris).

10 h 35, Pause.

Thème II : Chromatographie à haute performance (moyenne et haute pression)

10 h 45, Conférence d'introduction : *Microparticules avec phase liée en chromatographie en phase liquide à haute performance*, par R. E. Majors (Varian, Walton, G.B.).

11 h 30, *La technique de recyclage en chromatographie en phase liquide : application à la séparation de diastéréoisomères ou de molécules de structures très proches*, par J. Lesec et C. Quivoron (Laboratoire de physicochimie macromoléculaire, E.S.P.C.I., Paris).

14 h 30, *Basse pression et fine granulométrie en chromatographie en phase liquide à haute résolution. Exemples d'application à la séparation de phénothiazines et des acides acrylique et méthacrylique*, par M. Caude, J. P. Lefèvre et R. Rosset (Laboratoire de chimie analytique, E.S.P.C.I., Paris).

15 h 05, *Perspectives d'évolution de la chromatographie à très haute performance ou la nécessité d'une optimisation des paramètres expérimentaux*, par G. Guiochon, M. Martin et C. Eon (Laboratoire de chimie analytique physique, École Polytechnique, Paris).

15 h 40, *Préparation de phases pelliculaires à base de polyamides. Application à diverses séparations*, par G. Collet et J. L. Rocca (E.R.A., n° 74, A. Lamotte et M. Porthault, Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I, Villeurbanne).

16 h 15, Pause.

16 h 30, *Utilisation du Sphérosil comme phase fixe pour la chromatographie liquide-solide à grande vitesse. Application au contrôle de divers médicaments*, par M. Caude et Le Xuan Phan (Laboratoire de chimie analytique, E.S.P.C.I., Paris).

17 heures, *Chromatographie de partage à haute performance : application à l'analyse de pesticides*, par M. Lemar et M. Viricel (E.R.A., n° 74, A. Lamotte et M. Porthault, Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I, Villeurbanne).

17 h 30, *Obtention de colonnes à haute performance avec remplissage de support à fine granulométrie*, par B. Coq et J. L. Rocca (E.R.A., n° 74, A. Lamotte et M. Porthault, Laboratoire de chimie analytique III, Université Lyon I, Villeurbanne).

Vendredi 25 avril 1975

Thème II : Chromatographie à haute performance (suite)

9 heures, *Problèmes posés par l'utilisation de pompes du type piston en chromatographie en phase liquide*, par M. Martin, C. Eon et G. Guiochon (Laboratoire de chimie analytique physique, École Polytechnique, Paris).

Séance de communications libres

9 h 45, *Application de la chromatographie d'adsorption à l'étude des tensions interfaciales adsorbant-solvant*, par C. Eon (Laboratoire de chimie analytique physique, École Polytechnique, Paris).
10 h 15, Pause.

Thème III : Chromatographie d'affinité

10 h 30, Conférence d'introduction : *Aspects généraux de la chromatographie d'affinité*, par M. Dautrevaux (Laboratoire de chimie biologique, Faculté de Médecine, Lille).

11 h 15, *Possibilités de séparation en chromatographie d'affinité des substances naturelles macromoléculaires*, par R. L. Munier (C.N.R.S., Institut Pasteur, Paris).

14 h 30, *Chromatographie d'affinité des sérine-protéases et de leurs inhibiteurs polypeptidiques*, par R. Acher (Laboratoire de chimie biologique, Université Paris VI).

15 h 10, *Progrès récents dans l'isolement des enzymes inactivant les antibiotiques et des ribosomes bactériens par chromatographie d'affinité*, par F. Le Goffic (Laboratoire de chimie, École Normale Supérieure, Paris).

15 h 50, Pause.
16 heures, *Isolement de la Transcortine humaine par chromatographie d'affinité*, par M. Dautrevaux et F. Le Gaillard (Laboratoire de chimie biologique, Faculté de Médecine, Lille).

16 h 25, *Approche analytique des phénomènes d'affinité à l'aide de microméthodes chromatographiques et électrophorétiques*, par M. Caron, A. Faure et P. Cornillot (Département de biochimie, U.E.R. médicale, Bobigny).

17 h 05, *Chromatographie d'affinité de lipoprotéines-lipases*, par J. Étienne et J. Polonovski (Laboratoire de chimie biologique, C.H.U. Saint-Antoine, Paris).

Le programme des journées sera fourni, après le 1^{er} mars 1975, aux personnes qui auront adressé une demande écrite à l'un des animateurs du Groupe d'étude de la Chromatographie en phase liquide de la S.C.F. (M. R. L. Munier, Institut Pasteur, 28, rue du Docteur-Roux, 75015 Paris, ou Mlle C. Laroche, Laboratoire Central de la Préfecture de Police, 39 bis, rue de Dantzig, 75015 Paris).

Exposition

Une exposition d'appareils et de produits pour chromatographie en phase liquide sous toutes ses formes (sur colonnes sous faible, moyenne ou haute pression, sur couches minces, sur feuilles) aura lieu simultanément. Elle se déroulera pendant les deux Journées (24 et 25 avril 1975, entre 9 et 12 h, 14 et 18 h).

Division de l'enseignement de la chimie

Communiqués

Le Comité d'Enseignement de la Chimie de l'I.U.P.A.C. vient d'éditer le premier numéro de « International Newsletter on Chemical Education ». Ce périodique a pour but d'assurer l'échange des idées et de diffuser les informations dans le monde en matière d'enseignement de la chimie. Marc Lafitte est le représentant de la France au Comité de l'I.U.P.A.C. et P. D. Gujral est le Secrétaire à la publication (I.U.P.A.C. Secrétariat, Bank court chambers, 2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF UK).

Deux symposiums sur l'enseignement de la chimie auront lieu du 6 au 8 septembre 1975 à Madrid : le premier est organisé par l'I.U.P.A.C., le second par la F.S.C.E.

Sous l'égide de la Division de l'Enseignement, M. Maurice Guérin, collaborateur de M. Gomel, va entreprendre la constitution d'une « banque d'information » sur l'enseignement expérimental de la chimie physique ou chimie générale au niveau du 1^{er} cycle de l'enseignement supérieur. Il centralisera donc tous les documents que vous pourrez lui faire parvenir, les analysera, en dégagera les tendances et les possibilités d'évolution. Par la suite, tout enseignant pourra obtenir rapidement une documentation d'ensemble.

Je souhaite que vous réserviez l'accueil le plus favorable aux requêtes que M. Guérin pourrait vous adresser et que vous lui communiquiez tous documents concernant les T.P. de chimie du premier cycle : M. Maurice Guérin, Laboratoire de physico-chimie des diélectriques, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers.

Section de Poitiers-Limoges-Tours

Journées d'étude sur les nitrures

Les deuxièmes journées d'étude sur la chimie des nitrures (J.E.N. 1, 2) seront organisées les 15 et 16 avril 1975 à la Faculté des Sciences de Limoges par le Laboratoire de chimie minérale et de cinétique hétérogène (M. Billy), sous le patronage de la Société Chimique de France (Section de Poitiers-Limoges-Tours).

Elles seront consacrées aux problèmes posés par la synthèse, la réactivité, les propriétés physicochimiques et structurales des nitrures, oxynitrures, carbonitrures ou boronitrures.

Les personnes intéressées par ces Journées et désirant présenter une communication sont priées de prendre contact avant le 1^{er} mars 1975, avec M. Paul Goursat, Université de Limoges, U.E.R. des Sciences, Département de chimie, 123, rue Albert-Thomas, 87100 Limoges. Tél. : (55) 77.57.15, poste 488.

Nouveaux Membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Audouin Max, assistant (MM. Levisalles et Agami).
Boutonnet René, docteur 3^e cycle (MM. Cousseins et Védrine).
Chaillot Bernard, assistant (MM. Perret et Couchot).
Ephritikhine Michel, attaché de recherches (MM. Agami et Levisalles).
Mmes Locquette Danielle, chef de travaux E.N.S.A.M. (M. Maréchal et Mlle Devaud).
Thierry Aline, chargée de recherches C.N.R.S. (MM. Perret et Couchot).

Nécrologie

MM. Bruneau Pierre, membre depuis 1908.
Brus Georges, ancien Doyen de la Faculté des sciences de Bordeaux, membre depuis 1922.
Cottin Henri, professeur honoraire de l'U.E.R. des sciences médicales et pharmaceutiques d'Angers; ancien Président de la Section de l'Ouest de la S.C.F.
Hedvall Johan Arvid, membre correspondant de l'Institut, membre d'honneur.
Petrosini Giovanni, de l'Université de Pérouse, membre depuis 1953.

Compte rendu des séances des Sections régionales

Section de Bordeaux-Pau

Séance du mardi 16 avril 1974

Présidence : M. P. Hagenmuller.

Au cours de cette réunion qui a eu lieu à l'Université de Bordeaux I, M. N. Bartlett (Université de Berkeley, Californie) a prononcé la conférence suivante :

Chimie des hauts degrés d'oxydation. Composés des cations des gaz rares, de O_2^+ et $C_6F_6^+$.

Certains hexafluorures de métaux de transition (par exemple PtF_6 et RhF_6) oxydent spontanément l'oxygène moléculaire et le xénon, à température et pression ordinaires ($O_2 + PtF_6 \rightarrow O_2^+PtF_6^-$). Les cations particuliers ainsi produits (comme O_2^+ et XeF^+) peuvent aussi être stabilisés par des dérivés hexafluorés d'éléments autres que ceux de transition, comme AsF_6^- et SbF_6^- . Les sels de O_2^+ , XeF^+ et KrF^+ constituent des oxydants puissants, dont on discutera l'utilité pour produire d'autres espèces particulières à haut degré d'oxydation. Un exemple est la synthèse des sels de $C_6F_6^+$, qui s'effectue avec un bon rendement suivant : $O_2^+AsF_6^- + C_6F_6 \rightarrow C_6F_6^+AsF_6^- + O_2$.

Section de Dijon-Besançon

Réunion du samedi 27 avril 1974

Division de chimie organique

Présidence : M. Cerutti, Président.

Au cours de cette réunion, les communications suivantes ont été présentées :

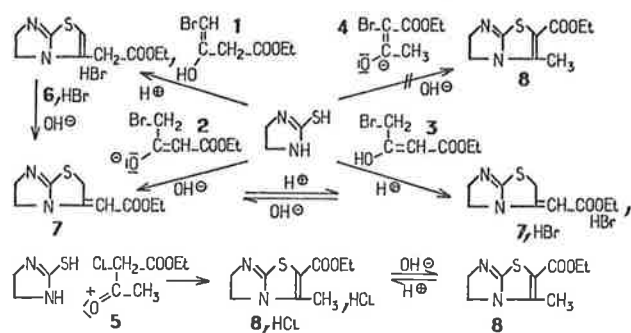
Mécanisme des transpositions observées au cours de la condensation d'acétylacétates d'éthyle α - et ω -halogénés avec l'éthylène-thiourée.

par MM. J. F. Robert et J. J. Panouse.

Selon l'emplacement de l'halogène (α ou ω), sa nature (Cl ou Br) et l'acidité ou l'alcalinité du milieu, la réaction de condensation entre l'éthylène-thiourée et un dérivé halogéné de l'acétylacétate d'éthyle évolue différemment.

Ainsi, l' ω -bromoacétylacétate d'éthyle réagit sous les formes tautomères énoliques 1 en milieu acide, 2 en milieu alcalin et conduit respectivement à (6, HBr) et 7 après condensation avec l'éthylène-thiourée. De même, l'ester α -bromé existe sous une forme énolique 3 en milieu acide et conduit à (7, HBr), alors qu'en milieu alcalin il n'est

pas réactionnel, ce qu'on interprète en admettant qu'il prend la forme énolique 4 à halogène vinylique. En revanche, l' α -chloroacétylacétate d'éthyle réagit sous sa forme cétonique 5 quel que soit le milieu et conduit à (8, HBr) en milieu acide et 8 en milieu alcalin à froid. (6, HBr) traité par une base (NH_3) conduit à 7. La formation de 7 et (7, HBr) peut être expliquée par la stabilité de dérivés pentagonaux à liaison insaturée extracyclique pour des raisons de contraintes stériques (I-Strain de Brown).



(Laboratoire de chimie pharmaceutique, U.E.R. Bio-Médicale, Faculté de Médecine et de Pharmacie de Besançon).

Les facteurs influençant la migration en chromatographie sur couche mince des chloro et nitro phénols, par Mlle C. Guinchard, MM. T. T. Truong, J. D. Masson et J. J. Panouse.

Les auteurs avaient étudié les conditions de séparation en chromatographie sur couche mince de dinitro 2,4-phénylhydrazones d'aldéhydes et cétones, en fonction de l'humidité à l'aide d'une cuve VARIO KS CAMAG*. Ils rapportent dans le présent travail le comportement chromatographique des dérivés nitrés et chlorés des phénols, molécules plus polaires.

Quand on les analyse à l'aide du même appareil, les nitro phénols migrent apparemment en fonction inverse de la mobilité de leur hydrogène à l'exception des dérivés substitués en ortho, où les phénomènes de chélation interviennent pour empêcher l'adsorption sur le support.

Les chloro phénols obéissent aux mêmes règles, mais l'influence de la mobilité des protons et celle de la chélation apparaissent moins marquées.

Les R_f sont donc dans une certaine mesure sous l'influence des perturbations électroniques et stériques engendrées par les groupes nitrés et chlorés.

L'humidité semble pour cette série n'avoir qu'une faible influence sur les R_f , sauf pour des teneurs en eau relativement élevées; ceci tend à prouver que les phénomènes d'adsorption sont prédominants pour des molécules très polaires du type de celles étudiées ici.

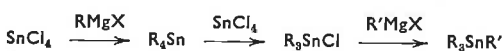
L'influence de l'humidité sur le développement des chromatogrammes en C.C.M. a donc beaucoup moins d'importance, en pratique courante, pour la séparation des composés fortement polaires que sont les phénols que pour la séparation de dinitro-2,4 phénylhydrazones.

* Mlle A. Quenot, MM. J. D. Masson, T. T. Truong et J. J. Panouse, L'actualité chimique, Soc. Chim. de France, avril 1974, n° 4, p. 75.

(Laboratoire de chimie pharmaceutique, U.E.R. Bio-médicale, Faculté de Médecine et de Pharmacie de Besançon).

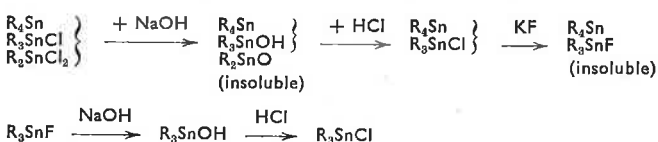
Action du chlorure de nitrosyle sur quelques triaryl ou trialkyl-stannanes à chaîne éthylénique, par MM. B. Trimaille et R. Perrot.

Cherchant à préparer les composés du type $\text{R}_3\text{SnR}'$ avec $\text{R} = n\text{C}_4\text{H}_9$, $n\text{C}_3\text{H}_7$, C_6H_5 , $\text{R}' =$ allyle, vinylyle, styryle, cinnamyle, nous avons suivi la filiation



Les produits obtenus par cette méthode ne sont pas purs (contrôle systématique C.P.G.) et ne peuvent être purifiés par distillation ni même par rectification sur colonne à bande tournante. On les purifie par méthode chimique.

R_3SnCl , souillé de R_4Sn et R_2SnCl_2 est traité en solution étherée de la manière suivante (méthode dérivée de celle de Lesbre et de celle citée par Pascal)



$\text{R}_3\text{SnR}'$ contient toujours des quantités importantes de R_3SnCl qui n'a pas réagi. On élimine ce chlorure en traitant la solution étherée

du mélange par une solution aqueuse de KF à 25 % qui précipite R_3SnF .

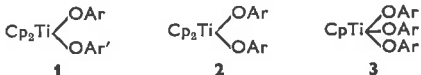
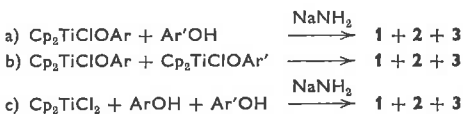
L'étude de l'action du chlorure de nitrosyle sur le tributyl allyl étain, le tripropyl allyl étain, le triphényl allyl étain et le triphényl vinyl étain indique la prédominance très marquée d'une réaction de coupure de la molécule entre l'atome d'étain et le radical éthylénique, réaction qui fournit entre 70 et 90 % de R_3SnCl .

La possibilité d'une réaction d'addition conduisant à la formation d'une très faible quantité de dérivé chloronitré n'est pas exclue mais reste encore hypothétique.

(Laboratoire de chimie générale, 32, rue Mégevand, 25030 Besançon Cedex).

Synthèse des di- π -dicyclopentadiényles di- σ -diaryloxy titanes mixtes et sélectivité du déplacement des ligandes σ , par MM. J. Besançon, M. Colette et F. Huq.

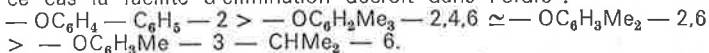
On accède à des structures du type 1 selon les trois voies :



ArOH ou Ar'OH; $\text{HOC}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_5$ -2; $\text{HOC}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ -2,4,6; $\text{HOC}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ -2,6; $\text{HOC}_6\text{H}_3\text{Me}$ -3 CHMe-6.

Quel que soit le mode expérimental utilisé il se forme toujours concurremment des produits de « symétrisation » du type 2 et dans certains cas ($\text{ArOH} =$ 2,4,6-triméthylphénol, 2,6-diméthylphénol) des produits de trisubstitution 3.

Au départ des structures 2 on peut substituer sélectivement un seul groupe OAr par un atome de chlore par addition lente d'une solution d'acide chlorhydrique en milieu benzénique. Il est également possible de faire une monosubstitution sélective sur les dérivés 1 et dans ce cas la facilité d'élimination décroît dans l'ordre :

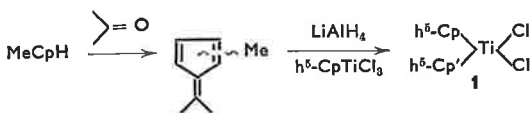


(Laboratoire de polarographie organique associé au C.N.R.S. (L.A. 33), Faculté des Sciences M.I.P.C., 6, boulevard Gabriel, Dijon).

Chiralité plane en série du titanocène : dérivés des 2,6,6- et 3,6,6-triméthylfulvènes,

par MM. J. Besançon, S. Top et J. Tirouflet.

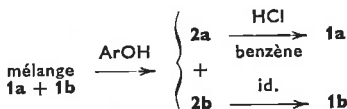
Au départ du méthylcyclopentadiène technique (MeCpH) on accède théoriquement à deux dichlorures de titanocène 1a et 1b selon :



1a : $h^5\text{-Cp}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ CHMe-1; 1b : $h^5\text{-Cp}' = \text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$ CHMe-1.

Des résultats préliminaires (J. organometal. Chem., 1973, 54, C 13) signalent la présence d'un seul isomère.

Les deux dichlorures 1a et 1b ont pu être isolés après transformation préalable en dérivés diaryloxy 2a et 2b, séparation chromatographique et régénération selon :



Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'*o*-chlorophénol. On isole finalement deux dichlorures F 210° et F 157°.

Avec le diméthyl-2,6 phénol, une monosubstitution conduit à deux couples de diastéréoisomères $h^5 - \text{Cp} \ h^5 - \text{Cp}' \text{Ti}(\text{Cl})\text{OAr}$. Les composantes de chacun des couples redonnent respectivement 1a et 1b.

Ces résultats apportent des modèles nouveaux pour l'étude de la diastéréoisométrie et de l'énantiométrie dans les complexes pseudo-tétraaériques chiraux du titane (J. organometal. Chem., 1974, 69, C 7), mais ils posent le problème de l'identification des deux isomères 1a et 1b et de tous les composés qui en dérivent.

(Laboratoire de polarographie organique associé au C.N.R.S. (L.A. 33), Faculté des Sciences M.I.P.C., 6, boulevard Gabriel, Dijon).

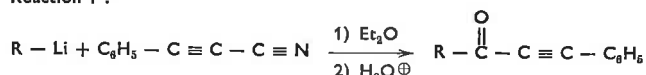
Préparation de cétones α -acétyléniques par deux nouvelles voies d'accès : 1° à partir du phénylpropionitrile, 2° à partir du cyanure de benzoyle,

par MM. B. Grosjean et P.-L. Compagnon.

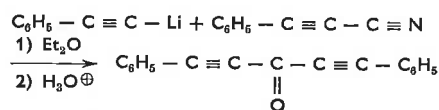
La condensation d'un organolithien ou d'un acétylure lithien avec le phénylpropionitrile (réactions 1 et 2) dans l'éther diéthylique,

à basse température, donnent les ynones correspondantes avec des rendements atteignant 50 % ; dans tous les cas étudiés, l'organolithien R — Li provoque en outre le clivage du phénylpropionitrile avec formation du phénylacétylène et du nitrile R — C ≡ N (réaction 3). La condensation d'un acétylure lithien avec le cyanure de benzoyle à basse température dans l'éther diéthylique conduit aux cétones α-acétyléniques (réaction 4). Les rendements dépendent de la structure de l'acétylénique, ainsi avec le phénylacétylure, il atteint 61 %, alors que le *p*-méthoxyphénoxypropyne est clivé en *p*-méthoxyphénate lequel réagit partiellement sur le cyanure de benzoyle livrant le benzoate correspondant.

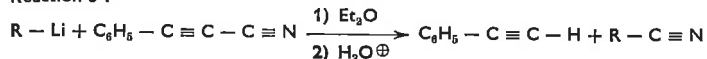
Réaction 1 :



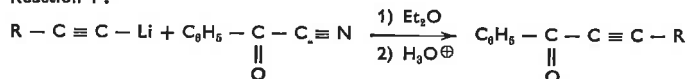
Réaction 2 :



Réaction 3 :



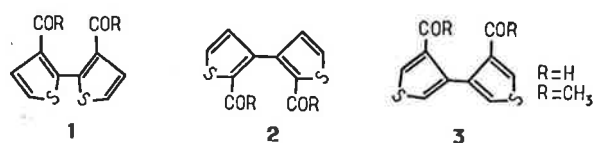
Réaction 4 :



(Laboratoire de chimie organique, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, boulevard Jeanne-d'Arc, 21000 Dijon).

Synthèse et étude polarographique de dérivés dicarboxylés des bithiényles, par MM. J. P. Bourgogne, J. M. Meunier et M. Person.

Les dérivés 1, 2, 3



des bithiényl-3,3' et bithiényl-2,2' ont été préparés par l'intermédiaire d'organo-lithiens à partir, soit de bithiényles halogénés ou non, soit de thiophènes initialement porteurs de la fonction carbonyle.

Le comportement électrochimique de ces dérivés ainsi que celui du diformyl-5,5' bithiényl-2,2' (4) ont été étudiés et comparés à celui du formyl-5 bithiényl-2,2', des formyl-2 et -3 thiophènes et du diformyl-2,2' biphenyle (5).

On a montré en particulier qu'en milieu acide, le premier stade de la réduction de 1, 2, 3, 4, et 5 correspond à la fixation de 2 F pour donner un biradical qui peut se transformer soit en un « aldéhyde-alcool », soit subir une dimérisation inter ou intra moléculaire. On a pu dans le cas de 3 et 5 isoler les produits de réduction et montrer qu'il s'agit de « pinacols internes ».

D'autre part, on constate que la présence d'un groupement thiényle considéré comme substituant, favorise la réduction du formyl ou acétyl thiophène. L'effet est plus marqué pour les bithiényl-2,2', c'est également pour ces dérivés que les biradicaux formés après transfert de 2 F sont les plus stables.

(Laboratoire de chimie analytique et appliquée, Faculté des Sciences « Mirande », Dijon).

Oxydations électrochimiques indirectes en série benzénique et hétérocyclique, par MM. B. Guyot, J. M. Meunier et M. Person.

On examine les possibilités d'application en séries aromatique et hétérocyclique, des techniques d'électrooxydation par voie indirecte. Une étude des courbes $i = f(E)$ sur diverses électrodes (platine, plomb, carbone vitreux) et dans les milieux de nature et d'acidité différentes a permis de déterminer les conditions optimales d'obtention par électrolyse de Ce^{++++} , Co^{+++} , Mn^{+++} , Tl^{+++} dont on a examiné et comparé les propriétés oxydantes pour la transformation $ArCH_3 \rightarrow ArCHO$ (Ar représente un reste aromatique ou hétérocyclique éventuellement monosubstitué). La réaction s'arrête toujours au stade aldéhyde et une étude systématique a montré que les rendements sont généralement bons (sauf lorsqu'on utilise Co^{+++} ou lorsque Ar est un reste pyridinique). Dans certains cas (nitro-3 méthyl-2 thiophène et *m*-méthoxytoluène par exemple), la méthode s'est révélée particulièrement intéressante pour l'obtention du dérivé carbonyle à partir du dérivé méthylé. La présence d'un substituant sur Ar quelles que soient sa nature ou sa position a peu d'effets sur le rendement de la réaction sauf lorsqu'il s'agit d'un groupement carbonyle en ortho du groupement méthyle ; nous n'avons pas dans ce cas observé la réaction d'oxydation.

On a également entrepris l'étude de la réaction d'oxydation des cétones α,β-éthyléniques par les ions Tl^{+++} . Les premiers résultats semblent indiquer que l'on puisse ainsi obtenir facilement des dicétones hétérocycliques dissymétriques.

(Laboratoire de chimie analytique et appliquée, Faculté des Sciences « Mirande », Dijon).

Division de chimie minérale

Présidence : M. Colson, Secrétaire.

Au cours de cette réunion, les communications suivantes ont été présentées :

Le composé de stœchiométrie $TiO_2, 2 POCl_3$: son obtention à partir de divers dérivés de $TiCl_4$, par MM. B. Viard, J. Amaudrut et C. Devin.

Le composé $TiO_2, 2 POCl_3$ peut être obtenu, soit par action de $POCl_3$ en excès sur $TiCl_4(CH_3COO)_2$, soit par décomposition thermique de $[TiCl_3PO_2Cl_2, POCl_3]_2$ entre 110 et 250 °C.

Ce dernier est obtenu par action de $POCl_3$ en excès sur $TiOCl_2$, ou sur $TiCl_3CH_3COO$, CH_3COCl préparé à partir de CH_3COCl et de $TiOCl_2$, ou encore sur le composé $TiCl_3CH_3COO$.

Par chauffage au-dessus de 650 °C, $TiO_2, 2 POCl_3$ se décompose et le résidu est constitué par TiP_2O_7 .

En nous appuyant sur l'étude des spectres d'absorption infrarouge des substances obtenues sur les résultats des travaux de Dehnicke* et sur les structures connues des composés :

$[TiCl_4, POCl_3]_2$, $TiCl_4, 2 POCl_3$, $SnCl_4, 2 POCl_3$ et $[SnCl_3PO_2Cl_2, POCl_3]_2$

nous sommes amenés à considérer que $TiO_2, 2 POCl_3$ correspondrait à $[TiOCl_2PO_2Cl_2, POCl_3]_n$ plutôt qu'à $TiCl_4(PO_2Cl_2)_2$ que $TiCl_3CH_3COO, CH_3COCl$ serait analogue à $[TiCl_3PO_2Cl_2, POCl_3]_2$, une comparaison pouvant être établie entre $CH_3COO_2^-$ et PO_2Cl^- d'une part et entre CH_3COCl et $POCl_3$ d'autre part.

$TiCl_3CH_3COO$ dérive du composé précédent par élimination de chlorure d'acétyle. La coordinence 6 pour l'élément titane est assurée dans ce produit par des ponts chlore.

* K. Dehnicke et R. Schmitt, Z. anorg. allg. Chem., 1968, 358, 1. (Laboratoire de chimie générale 1^{er} Cycle, La Bouloie, Route de Gray, 25030 Besançon Cedex).

Disparition de l'effet Smith-Topley, soit par diminution de la température, soit par addition de gaz inerte, par MM. G. Bertrand, M. Lallemand et Mme G. Watelle.

Nous avons montré précédemment (1) que l'effet Smith-Topley, ralentissement de la vitesse de déshydratation sous basse pression de vapeur d'eau, apparaît d'une manière systématique et que son amplitude en pression et en vitesse augmente avec la température. L'examen des interprétations proposées antérieurement sont incompatibles avec ces faits expérimentaux, puisqu'elles laissent prévoir que le phénomène au contraire s'estompe puis disparaît par augmentation de la température.

Pensant que l'origine était à rechercher dans la contribution des transferts de chaleur et de matière (que généralement on considère négligeables), nous avons réalisé des expériences en présence d'une pression partielle d'un gaz inerte meilleur conducteur thermique que la vapeur d'eau seule : l'hydrogène ou l'air. Elles montrent que l'addition de ces gaz en quantité suffisante diminue progressivement l'effet Smith-Topley tout en augmentant la vitesse de départ de l'eau de l'hydrate (à pression partielle de vapeur d'eau constante).

Ces résultats montrent que les courbes $v(P)_T$ expérimentales à effet Smith-Topley réalisées sous la seule pression de vapeur d'eau ne sont pas, en fait, des courbes isothermes. L'introduction de gaz permet d'améliorer les échanges thermiques et l'anomalie disparaît. En conséquence, ceci prouve la nécessité d'un modèle faisant intervenir en priorité les processus physiques.

(Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, U.E.R. M.I.P.C., Faculté des Sciences Mirande, 21000 Dijon L.A. 23).

(1) Actualité Chimique, 1973, n° 5, p. 87.

Réduction par l'hydrogène d'oxydes spinelles de chrome et de cobalt, par MM. P. Bracconi et L. C. Dufour.

Les spinelles $Co^{2+}[Cr_3^{3+}]_x B_2O_4^{2-}$ (S 1) et $Co^{2+}[Cr_3^{3+}Co_2^{3+}]_x B_2O_4^{2-}$ (S 2) (où $x = 0,448$) sont réduits dans l'hydrogène ($P_{H_2} = 50$ torr). La réduction des x ions Co_2^{3+} (octaédriques) en Co^{2+} dans S 2 (paramètre cristallin $a = 8,281 \text{ \AA}$) est possible à $t > 550 \text{ °C}$, et implique la réduction simultanée d'une fraction ($x/2$) des ions Co^{2+} tétraédriques à l'état métallique, la formation de x molécules d'eau et une augmentation progressive du paramètre de la matrice spinelle jusqu'à $a = 8,320 \text{ \AA}$, correspondant à une nouvelle distribution cationique (anormale) : $Co_2^{2+} [Cr_3^{3+} Co_2^{3+}]_x B_2O_4^{2-}$. A plus haute température, les ions Co^{2+} se réduisent en cobalt métallique et la matrice se réarrange en chromite : $Co^{2+}[Cr_3^{3+}]_x B_2O_4^{2-}$.

Le mécanisme de la réduction du chromite stœchiométrique S 1 en Co — cfc et Cr_2O_3 — α est interprété en termes de diffusion d'ions Co^{2+} et de réarrangements d'ions Cr^{3+} irréductibles dans une couche interfaciale d'épaisseur limitée, par l'intermédiaire d'une structure spinelle instable du type Cr_2O_3 — γ : $\text{Cr}^{3+}[\text{Cr}_6^{3+}/6 \square_{1/3}]_B\text{O}_4^{2-}$. L'oxyde Cr_2O_3 — α , en présence de Co — cfc, est partiellement réductible dès 750 °C, avec formation de solution solide Co — Cr cfc, jusqu'à un taux correspondant à la saturation de cet alliage (à la température considérée) et avec une vitesse proportionnelle à l'écart à cette saturation.

(Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, L.A. 23, Département B, Faculté des Sciences Mirande, 21000 Dijon).

Étude cinétique et morphologique de la sulfuration de quelques oxydes de tungstène et de molybdène par le sulfure d'hydrogène, par MM. J.-C. Gautherin et J.-C. Colson.

La structure des phases initiales et finales formées au cours de la sulfuration des oxydes de tungstène et de molybdène par le sulfure d'hydrogène fixe les mécanismes réactionnels de ces réactions.

Pour le trioxyde de tungstène et le dioxyde de molybdène, l'absence de contraintes mécaniques liée à l'expansion et les structures compactes des oxydes conduit directement à la formation d'une couche de disulfure protectrice. La vitesse de réaction est fixée par la diffusion des ions oxygène et métal dans la couche de sulfure. Les courbes de marche de réaction sont paraboliques.

Pour le trioxyde de molybdène on observe la formation successive de dioxyde et de disulfure. La vitesse d'épaississement de la couche mixte suit une loi parabolique qui traduit une diffusion des gaz réactionnels suivant des trajets parallèles aux plans (100).

(Laboratoire de Recherche sur la réactivité des solides, Faculté des Sciences de Mirande, Université de Dijon, 21000 Dijon L.A. 23).

Réactivité de monocristaux d'oxyde de nickel dans l'hydrogène entre 200 et 300 °C,

par MM. B. de Rosa et L.-C. Dufour.

Ce travail porte sur l'étude du déplacement de l'interphase NiO — Ni au moyen de la microscopie électronique à balayage. Les monocristaux fabriqués selon la méthode de Verneuil ne subissent aucun traitement préalable : la formation d'une couche mince continue de nickel sur de tels cristaux est très rapide dans les conditions choisies ce qui favorise l'étude du déplacement de l'interphase, par mesure directe de l'épaisseur de la couche formée après clivage du cristal partiellement réduit; cette vitesse, selon $[hk\ell]$ est constante à P et T donnée et indépendante de l'orientation des faces initiales pour [100] et [111]; la valeur de l'énergie d'activation (28 Kcal/mole) est voisine de celle que d'autres auteurs et nous-mêmes ont calculée à partir des mesures gravimétriques, avec une discontinuité très bien marquée à la température de Néel de NiO. Après extraction chimique du métal, la matrice d'oxyde révèle des figures géométriques orientées prouvant l'existence de contraintes assez régulièrement disposées; le métal peut donc être extrait de la matrice sous forme discontinue en relaxant des contraintes mécaniques créées et le phénomène fixerait la taille des grains de la nouvelle phase avant son éventuel frittage.

(Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides associé au C.N.R.S., Département B, Faculté des Sciences Mirande, 21000 Dijon).

Étude cinétique des régimes mixtes de sulfuration de l'argent par le soufre vapeur à basse pression et le sulfure d'hydrogène,

par MM. M. Lambertin et J.-C. Colson.

La vitesse de sulfuration de l'argent en poudre est fixée dans les deux domaines de températures et pressions explorés par deux étapes : étape interfaciale externe et diffusion des ions argent dans le sulfure. La variation de la valeur des énergies d'activation expérimentales de chacune de ces étapes en fonction de l'agent sulfurant peut s'expliquer en considérant l'expression de la vitesse établie en tenant compte de toutes les étapes de la réaction. Une justification des divergences entre les résultats des divers auteurs est proposée.

(Laboratoire de recherches sur la réactivité des solides, Faculté des Sciences de Mirande, 21000 Dijon L.A. 23).

Étude de la cinétique et des mécanismes de sulfuration d'alliages Fe — Cr — Al,

par M. Podhorodecki et Mme Wedrychowska.

Le présent travail est relatif à l'étude de la cinétique et des mécanismes de sulfuration d'alliages Fe — Cr — Al par la vapeur de soufre sous une pression de 1 atmosphère. La teneur en chrome de l'alliage était constante et égale à 20 %, tandis que la teneur en aluminium était fixée à différentes valeurs allant de 0 à 20 %.

Quelle que soit la composition de l'alliage et la température de réaction, la sulfuration suit la loi parabolique.

Les produits de réaction se divisent en deux couches définies par leur composition chimique :

— la couche externe est composée essentiellement de pyrrhotine Fe_{1-m}S . Cette couche est compacte,

— la couche interne se compose de pyrrhotine Fe_{1-m}S , de sulfure de chrome Cr_2S_4 , de FeCr_2S_4 et de Al_2S_3 .

(École des Mines et Métallurgie, Institut de Cracovie, Pologne).

Présentation de quelques variétés de dioxyde de vanadium, par MM. F. Théobald et J. Bernard.

En dehors des deux variétés bien connues de dioxyde de vanadium rutile et monoclinique, on rencontre une (ou deux) phases intermédiaires ayant une composition très voisine de VO_2 lorsqu'on ajoute des traces de cations étrangers tels que Al, Cr, Fe ou lorsqu'on crée des défauts (réf. 1 à 5). Nous obtenons la même phase en présence de l'élément S en chauffant en tube scellé de silice des mélanges de dioxyde de vanadium amorphe et d'acide sulfurique ou des solutions aqueuses de sulfate de vanadyle hydraté $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ à 270 °C.

Une phase $\text{VO}_2(\text{B})$ très différente est obtenue en réduisant V_2O_5 par l'hydrogène (6, 7) au-dessous de 400°. La structure peut être expliquée en employant un « cisaillement cristallographique » du même genre que celui qui a été utilisé par Gillis (8) pour expliquer le passage de V_2O_5 à V_2O_{13} , mais en donnant un « coup de ciseaux » tous les 2 octaèdres au lieu d'un coup tous les 3 octaèdres. On obtient alors une maille dont les paramètres $a = 12,03 \text{ \AA}$; $b = 3,693$; $c = 6,42$; $\beta = 106,6^\circ$ permettent d'indexer tout le diagramme de poudre. Le groupe spatial est $\text{C}2/m$ (comme pour V_6O_{13}). Bien que ce résultat n'ait pas été obtenu sur un monocristal, il est étayé par de nombreux arguments : diffraction électronique ($a_{001}^* = 1/11,68 \text{ \AA}$, $b_{001}^* = 1/3,69 \text{ \AA}$, $\gamma_{001}^* = 90^\circ$); plan de clivage (parallèle à xOy); largeur des raies d'indices 001, 002, 003; ressemblance chimique avec V_2O_{13} (on peut imaginer une relation topotactique selon le plan xOy).

L'oxyde $\text{VO}_2(\text{B})$ donne par traitement hydrothermal en tube de silice entre 220 et 310 °C une sixième phase $\text{VO}_2(\text{A})$ (7) dont le diagramme de poudre peut être indexé avec une maille quadratique : $a = 7,68 \text{ \AA}$, $c = 11,9 \text{ \AA}$ (paramètres observés en diffraction électronique).

Enfin l'oxyde VO_2 amorphe obtenu en calcinant l'hydrate $\text{VO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sous vide est très réactif (150 m^2/g); il permet de préparer $\text{VO}_2 \cdot x\text{SO}_3$ ($1,5 < x < 2$) (9).

(1) P. Hagenmuller, J. Galy et J. Darriet, *C.R. Acad. Sciences*, 1966, 262, 99-102.

(2) J. Umeda et coll., *J. Phys. Soc. Japan*, 1966, 21, 1461-1462.

(3) J. W. Pierce et J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, 1972, B 5, p. 4104.

(4) J. Marezio et coll., *Ibid.*, p. 2541.

(5) B. L. Chamberland, *J. Solid State Chem.*, 1973, 7, 377-384.

voir aussi les références citées dans les articles 3, 4 et 5.

(6) Archer et coll., *Nature*, 1954, 174 (4433), 754-755.

(7) F. Théobald et J. Bernard, *C.R. Acad. Sci.*, 1969, 268 C, 60-63.

(8) E. Gillis, *Ibid.*, 1964, 258, 4765.

(9) R. Mercier, M. Tachez et F. Théobald, *Ibid.*, 1973, 276 C, 1275.

Section de Lyon

Séance du jeudi 17 janvier 1974

Présidence : M. S. Teichner.

Au cours de cette réunion, M. E. G. Petersen (Berkeley, U.S.A.) a présenté la conférence suivante :

Deactivation mechanistic studies in a diffusion reacto.

Séance du vendredi 25 janvier 1974

Présidence : M. J. Huet.

Au cours de cette réunion, Mme J. Seyden-Penne (C.N.R.S., Thiais) a présenté la conférence suivante :

Réactivité ambivalente des α -énones.

Séance du jeudi 14 février 1974

Présidence : Mlle D. Gautheron.

Au cours de cette réunion, M. Y. Boulanger (Université de Strasbourg) a présenté la conférence suivante :

Acquisitions récentes en biologie moléculaire.

Séance du jeudi 14 février 1974

Présidence : M. A. Laurent.

Au cours de cette réunion, M. Foucaud (Université de Rennes) a présenté la conférence suivante :

Synthèse et propriétés de N-imidyl-aziridines.

Séance du vendredi 15 février 1974

Présidence : M. A. Laurent.

Au cours de cette réunion, M. Bruylants (Académie Royale de Belgique) a présenté la conférence suivante :

Solidarité fonctionnelle, corrélations réactivité-structure et mécanisme de réaction en chimie organique.

Séance du vendredi 8 mars 1974

Présidence : M. J. Gore

Au cours de cette réunion, M. J. Normant (Université Paris VI) a présenté la conférence suivante :
Quelques emplois des vinylcuivres et alcynylcuivres en synthèse.

Séance du vendredi 15 mars 1974

Présidence : M. V. Mathieu.

Au cours de cette réunion, M. J. Fraissard (Université Paris VI) a présenté la conférence suivante :
Application de la R.M.N. à l'étude des phénomènes de surface.

Séance du jeudi 21 mars 1974

Présidence : M. A. Laurent

Au cours de cette réunion, M. Martino (Université Paul-Sabatier, Toulouse) a présenté la conférence suivante :
Insertion de l'azote dans les aziridines secondaires.

Séance du mercredi 24 avril 1974

Présidence : M. A. Laurent

Au cours de cette réunion, M. M. Raban (Wayne State University) a présenté la conférence suivante :
Utilité de la spectroscopie R.M.N. dans les études stéréochimiques.

Séance du lundi 13 mai 1974

Présidence : M. A. Laurent

Au cours de cette réunion, M. Stevens (Southampton) a présenté la conférence suivante :
Formation et réaction de carbènes.

Séance du lundi 20 mai 1974

Présidence : M. G. Descotes

Au cours de cette réunion, M. J. Lessard (Université de Sherbrooke, Canada) a présenté la conférence suivante :
Addition radicalaire de N-haloamides aux oléfines.

Séance du lundi 27 mai 1974

Présidence : M. J. Gore

Au cours de cette réunion, M. H. Durr (Université de Serrebruck) a présenté la conférence suivante :
Chimie et photochimie des spirènes.

Séance du mercredi 5 juin 1974

Présidence : M. R. Cohen-Adad.

Au cours de cette réunion, M. E. U. Franck (Université de Karlsruhe) a présenté la conférence suivante :
Polar, ionic and metallic fluids at high pressures and temperatures.

Section de Mulhouse

Séance du vendredi 7 juin 1974

Présidence : M. Portes, Président.

Les communications suivantes ont été présentées :

Sur quelques exemples d'interférences en spectrophotométrie d'absorption atomique et leur interprétation,
par P. Strobel*, A. Hatterer.

Les courbes d'interférences en spectrophotométrie d'absorption atomique ont été établies pour les éléments suivants : Cs en présence de Na (à divers pH), Cs en présence de Sr, Sn et Al, Sn en présence

de Cs, Sn et Al, enfin Al en présence de Cs, Sr et Sn. L'utilisation de divers types de flamme met en évidence diverses influences de la température.

L'interprétation fait intervenir principalement les équilibres d'ionisation et d'association dans les flammes, ainsi que les propriétés physiques des solutions (pour les fortes concentrations en éléments perturbant).
(Laboratoire de chimie minérale appliquée, École Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred-Werner, 68093 Mulhouse).

Nouvelle synthèse de nitriles à partir d'aldéhydes,
par C. Fizet* et J. Streith.

La condensation de l'acide hydroxylamine-*o*-sulfonique [NH—O—SO₃H] sur les aldéhydes, suivie d'élimination d'acide sulfurique, conduit à la formation des nitriles correspondants. Cette nouvelle synthèse a l'avantage sur les autres méthodes connues (celles basées sur la déshydratation des oximes par exemple), de se dérouler dans des conditions de température plus douces (20 à 40 °C, éventuellement 70 °C), malgré des temps de réaction très courts (15 à 60'). Elle est applicable aux aldéhydes aliphatiques et aromatiques.

D'autre part, certains nitriles peu accessibles par la méthode des oximes, ont pu être préparés avec de bons rendements.
(Laboratoire de photochimie organique, associé au C.N.R.S. (L.A. 135), École Supérieure de Chimie de Mulhouse, 68093 Mulhouse Cedex).

Étude des interactions entre un coke et un brai. Influence de la texture du coke,
par J. Lahaye et J.-P. Aubert.

Le graphite artificiel est généralement préparé par traitement à haute température d'un mélange de coke et de brai. Le mélange est réalisé à une température voisine de 160 °C et il apparaît que les caractéristiques finales du graphite dépendent notablement des interactions coke-brai à la température du mélange. Au cours de notre étude, nous avons établi l'influence de la texture des coques sur leur mouillabilité.

Nous avons mesuré l'angle de contact apparent θ_a du brai utilisé sur les coques étudiés, c'est-à-dire l'angle de contact qui résulte des interactions entre le brai et le coke, et entre le brai et l'air emprisonné dans la porosité du solide. D'autre part, l'angle réel θ_r du brai sur le coke, c'est-à-dire l'angle de contact du brai sur le coke supposé lisse, a été déterminé par une méthode indirecte.

La comparaison des valeurs de θ_a et de θ_r a permis de montrer que, conformément à la description thermodynamique des phénomènes, la mouillabilité d'un coke par le brai est fortement réduite lorsque l'interface brai-air est grande.
(Centre de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides, 24, avenue du Président-Kennedy, 68200 Mulhouse).

Section de Strasbourg

Séance du vendredi 15 mars 1974

Présidence : Mme Brini, Présidente.

Au cours de cette réunion qui a eu lieu à l'Institut de chimie de Strasbourg, les communications suivantes ont été présentées :

L'utilisation des cryptates en polymérisation anionique,
par B. Kaempf (1), S. Boileau (2) et F. Schue (3).

L'emploi d'agents macrohétérocycliques, synthétisés par J. M. Lehn permet l'amorçage de la polymérisation anionique de monomères vinyliques, diéniques et hétérocycliques par les métaux alcalins les hydrocarbures polycycliques et les sels correspondants. Ces dérivés macrohétérocycliques possèdent des propriétés de complexation remarquables vis-à-vis des cations métalliques des groupes I et II de la classification périodique. Il en résulte la formation d'espèces ioniques très réactives. Il a été étudié l'influence de l'addition de tels agents complexants à des systèmes qui, habituellement, ne provoquent pas ou peu l'amorçage de la polymérisation anionique de certains monomères et notamment dans des milieux de faible constante diélectrique.

(1) *Techmaton*, 26 A, rue Jean-Mieg, 68100 Mulhouse.

(2) *Laboratoire de chimie macromoléculaire, Université de Paris VI*, 75230 Paris Cedex 05.

(3) *Laboratoire de chimie macromoléculaire, Université de Montpellier*, 34060.

Synthèse et réactivité de complexes nitrosyles du nickel,
par Bernard Munchenbach et Jean Dehand.

Nous avons étudié la réactivité des complexes Ni(Pφ₃)₂NOX (X = Cl, Br, I) vis-à-vis de différents anions carbonylmétallates. Suivant la nature de l'anion, on observe des réactions soit de substitution nucléophile de l'halogène X, soit de redistribution des coordinats autour des centres métalliques.

Nous avons notamment isolé et caractérisé les nouveaux composés nitrosyles bimétalliques : $\text{Ni}(\text{NO})(\text{P}\Phi_3)_2\text{Co}(\text{CO})_4$ et $\text{Ni}(\text{NO})(\text{P}\Phi_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}$.

(Laboratoire de chimie de coordination, Université Louis-Pasteur, 4, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg).

Synthèse et caractérisation de composés polymétalliques,
par Jean-François Nennig et Jean Dehand.

Nous présentons l'action des anions carbonylmétallates $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ et $\text{MoCp}(\text{CO})_3^-$ sur les composés carrés-plans PtL_2Cl_2 et PtAACl_2 avec $\text{L} = \text{P}\Phi_3$ et $\text{AA} =$ diphos et diars. Elle conduit à la formation de nouveaux composés à liaison métal-métal.

Les méthodes spectroscopiques permettent de les classer en plusieurs catégories de clusters homo ou hétéronucléaires polymétalliques. A côté de composés trimétalliques couvés, nous mettons en évidence des entités comportant quatre atomes de métal liés.

Dans le cas où le coordinat est la triphénylphosphine, on observe la rupture de la liaison platine-phosphore.

(Laboratoire de chimie de coordination, Université Louis-Pasteur, 4, rue Blaise-Pascal, 67008 Strasbourg).

Étude théorique de l'addition nucléophile sur un carbonyle,
par M. G. Wipff.

Nous avons effectué des calculs SCF — LCAO — MO de type *ab initio* sur la réaction de l'ion H^- avec le formol pour former l'ion méthanolate, considérée comme modèle pour le chemin de réaction dans les additions nucléophiles sur le groupe carbonyle. Nous avons établi quels étaient les changements de géométrie, et les réarrangements de structure électronique en fonction de la coordonnée de réaction. Les effets d'orientation, observés au cours de la réaction, sont à relier aux effets considérés dans la littérature : « orbital steering », « togetherness », « proximity ».

Les changements observés dans les géométries calculées peuvent être corrélés avec ceux observés dans les structures cristallines pour l'approche d'un groupe amino vers un groupe carbonyle. Nous avons aussi fait des calculs sur le système formol-ammoniac à une séparation donnée, pour pouvoir établir des comparaisons.

(Laboratoire de chimie organique physique).

Comparaison entre les aspects photophysiques et photochimiques de la photoperoxydation du diphényl-2,5-oxazole,
par J. C. Lecoq et C. Tanielian.

L'étude cinétique de l'extinction de la fluorescence, par l'oxygène, du diphényl-2,5 oxazole (PPO) ainsi que celle de sa photoperoxydation non sensibilisée en solution dans le cyclohexane, permet de montrer la relation existant entre ces deux phénomènes.

Les résultats expérimentaux montrent que la formation d'oxygène singulet lors de la réaction photochimique s'effectue par transfert d'énergie à la fois à partir de l'état singulet excité et de l'état triplet du PPO.

Un traitement cinétique nous conduit à la détermination de l'efficacité de transition intersystème singulet-triplet : $\Phi_{\text{iso}} = 0,19$, valeur en accord avec celle obtenue par mesure du rendement quantique de fluorescence.

(Laboratoire de chimie organique appliquée).

Séance du vendredi 21 juin 1974

Présidence : Mme Brini, Présidente.

Au cours de cette réunion qui a eu lieu à l'Institut de chimie de Strasbourg, les communications suivantes ont été présentées :

Effet de solvant dans la photo-oxydation sensibilisée du diphényl-2,5 oxazole,
par J. C. Lecoq et C. Tanielian.

L'étude systématique de l'influence du solvant et plus exactement de la viscosité et de la constante diélectrique du milieu en série alcoolique, sur les différentes constantes cinétiques constituant

le processus de la photo-oxydation sensibilisée du diphényl-2,5 oxazole, nous a permis de montrer :

Que l'effet était négligeable dans les processus propres à la sensibilisation et à la formation d'oxygène singulet.

Que la constante d'addition de $^1\text{O}_2$ au substrat était par contre reliée par une relation simple, à la constante diélectrique du milieu.

Qu'il était donc possible d'envisager la formation d'un intermédiaire à caractère partiel par transfert de charge entre $^1\text{O}_2$ et le PPO.

(Laboratoire de chimie organique appliquée).

Propriétés adhésives de copolymères triséquencés styrène-isoprène-styrène,

par Guy Meyer, Jean-Michel Widmaier et Jean-Marie Toussaint.

Dans le cadre de nos activités concernant les copolymères séquencés, nous étudions les propriétés adhésives de polymères du type ABA poly(styrène-*b*-isoprène) en fonction de leur masse moléculaire globale et du taux en élastomère.

Nous réalisons en général des joints verre sur verre, à simple recouvrement. Le copolymère est utilisé sous forme de film mince, inséré entre les deux plaquettes, puis chauffé à 135 °C sous pression. Lorsque l'ensemble est revenu à la température ordinaire, le joint est fixé entre les mâchoires d'une machine à traction. Par cisaillement à vitesse constante, il est rompu et la valeur de la compression nécessaire à cette rupture est notée.

Nous avons dégagé un domaine ($M_{\text{totale}} \sim 40\,000$; % isoprène ~ 30) où il existe un maximum très prononcé, de l'ordre de plus de 100 kg/cm². Par contre, dans une autre zone à fort taux en élastomère, l'adhésion est assez faible (environ 30 kg/cm²). Nous avons réussi à l'améliorer en modifiant par voie chimique la séquence centrale. L'agent de modification qui a donné jusqu'à présent les meilleurs résultats est l'anhydride maléique. Le taux de modification est maintenu bas (quelques %) afin de ne pas altérer les caractéristiques propres du copolymère.

(École d'Application des Hauts Polymères, 4, rue Boussingault 67000 Strasbourg).

A propos de la structure électronique du bicyclo[2.1.1]hexane
par M. Wipff Georges.

Une étude théorique *ab initio* SCF — LCAO — MO du bicyclo[2.1.1]hexane a été effectuée en utilisant une base minimale de fonctions gaussiennes. La structure électronique, la nature des orbitales moléculaires et des liaisons ont été analysées. Le résultat le plus marquant est l'existence d'une forte interaction entre les deux sites en tête de pont, et aussi entre les deux liaisons C — H des ponts méthylène, qui peut être corrélée à réactivité solvolytique beaucoup plus importante en C₅-endo, qu'en C₅-exo. Par ailleurs, on peut mettre en évidence des interactions entre « orbitales de fragments ». Les relations entre structure électronique et propriétés moléculaires (spécialement la tension de cycle) sont discutées.

(Laboratoire de chimie organique physique).

Hydrogénolyse du benzothiophène en présence de masses Fe₂O₃ — Al₂O₃ réduites par l'hydrogène,
par R. Bartsch et C. Tanielian.

Le mécanisme réactionnel de l'hydrogénolyse du benzothiophène ou du dibenzothiophène a été discuté dans un certain nombre de travaux dont les résultats sont souvent contradictoires, notamment au niveau des intermédiaires réactionnels.

Nous avons pu mettre en évidence en utilisant une masse de contact Fe₂O₃ — Al₂O₃, d'activité inférieure à celle couramment utilisée (CoO — MoO₃ — Al₂O₃), que l'hydrogénolyse du benzothiophène en éthylbenzène se faisait par l'intermédiaire du styrène. Dans nos conditions expérimentales, la première étape de l'hydrogénolyse est donc bien la rupture des liaisons carbone-soufre et non pas une hydrogénation préalable de la double liaison du noyau thiophénique du benzothiophène (ou d'un noyau benzénique du dibenzothiophène) qui favoriserait l'ouverture de ce cycle.

L'étude de la mise en régime des masses Fe₂O₃ — Al₂O₃ et de leur présulfuration par un mélange hydrogène-hydrogène sulfuré permet d'attribuer aux sites sulfurés formés par la réaction d'hydrogénolyse un rôle d'hydrogénation spécifique des doubles liaisons éthyléniques.

(Laboratoire de chimie organique appliquée).

Demandes et offres diverses

A vendre : Chemical Abstracts 1950 à 1959 inclus, volumes reliés avec tables d'auteurs de matières et de formules. Bull. Soc. Chim. 1935-1947 mémoires et documentation ; 1948-1959 mémoires également reliés. Écrire Soc. Chim. n° 213.

Souffleur de verre et mécanicien de lab., 18 ans d'expérience, en chimie, physique, pétrole, soudure verre métal, pyrex, quartz, haut vide. Actuellement au Canada recherche emploi pour France, ou outre-mer de préf., dans lab. de recherche. Écrire Soc. Chim. n° 214.

A vendre :

Un chromatographe en phase gazeuse « Varian Aerograph » N° 1440-10 et un enregistreur « Varian Aerograph » A 25. Appareils en bon état, achetés fin 1972.

Un spectrophotomètre infrarouge « Unicam SP 200 G », acheté en 1966.

A besoin d'une révision générale. Serait cédé à bas prix.

Écrire Soc. Chim. n° 215.

Une bourse (env. 16 500 an, renouvelable) est proposée à étudiant, maître ès science, chimie ou chimie physique, désirant préparer doct. 3^e 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.

Scientifique en chimie et détonique des explosifs d'amorçage et des compositions pyrotechniques d'amorçage, ingénieur âgé de 45 ans, cherche proposition d'emploi intéressant sa spécialité et sa compétence dans Centre de Recherche en pays de langue et d'éducation françaises, dans le cadre de sa progression de carrière. Écrire à M. G. Engerand, 76, rue Lecourbe, 75015 Paris.

Recherche livre : Thermodynamique Chimique par I. Prigogine et R. Defay (Dunod ou Éditions Desoer, Liège). Écrire : M. Gervais, Laboratoire de Chimie, E.N.S., 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05.

Ing. Chim. 44 ans, 13 1/2 expér. ds recherche pharmaceutique, Cherche poste responsabilités, laboratoire, documentation, assistance technique. Écrire à Mme Eberlé, 106c, rue Léon-Barbier, 78400 Chatou.

J.F. 25 ans. Maîtrise de biologie, désire emploi dans lab. de recherches. Écrire à Mme F. Le Pesteur, 65, boulevard Pasteur, 94260 Fresnes.

J.F. 23 ans, maîtrise ès-sciences, connaissance anglais, diplôme I.N.T.D., 2^e cycle, cherche emploi documentaliste. Écrire à Mlle C. Berger, 30, rue Louis-Thévenet, 69004 Lyon.

Chimiste 28 ans, lib. O.M., Dr. 3^e cycle (chim. org. Hétérocycles), Anglais. Recherche situation industrie. Écrire à M. Ph. Chauvin, Le Bec-Hellouin, 27800 Brionne.



SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'utilité publique par décret du 27 novembre 1864

DEMANDE D'ADHÉSION

Je demande mon admission au titre de *Membre de la Société Chimique de France*.

Nom et prénom : M., M^{me}, M^{lle} * (en capitales) _____

Titres ou profession : _____

Adresse : _____

A _____ le _____ 197

Je désire adhérer :

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

MM. _____

présentent ma candidature.

Signature du demandeur : _____

Signature des parrains : _____

* Rayez la mention inutile.

COTISATIONS ET SOUSCRIPTIONS 1975 DES MEMBRES DE LA S.C.F.F.

PERSONNES PHYSIQUES (*)

- Cotisation individuelle F 100
- Souscription à l'Actualité Chimique F 100
- Cotisation complémentaire pour les couples F 25
- Souscription au Bulletin (tarif préférentiel réservé aux Membres)

— Type A (partie chimie analytique, chimie physique et chimie minérale) F 75

— Type B (partie chimie organique et bio-chimie) F 75

— Type C (les deux parties du Bulletin) F 150

— Supplément pour les Membres résidant à l'étranger (frais d'envoi des périodiques) F 50

Total à verserF _____

PERSONNES MORALES (Sociétés, Laboratoires, Bibliothèques) (*)

- Résidant en France F 500
- Résidant à l'Étranger F 600

(*) Mettre une croix au niveau de chaque option choisie.

(**) Les étudiants de 3^e cycle peuvent bénéficier d'un tarif préférentiel (F 75) en joignant la copie d'un certificat de scolarité.

Cette demande d'adhésion doit être envoyée au Secrétariat de la S.C.F., 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, accompagnée du versement correspondant (chèque bancaire à l'ordre de la Société Chimique de France ou virement postal, pour le compte 280-28 PARIS).

**FICHE DE CHANGEMENT D'ADRESSE
POUR LES MEMBRES
DE LA S.C.F.**

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

NOM _____
Prénom _____
Ancienne adresse _____
Nouvelle adresse _____
Observations _____

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

Nous vous rappelons que chaque changement d'adresse doit être accompagné d'un règlement de 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 _____

Janvier 1974

Un art planétaire

par *V. Vasarely*

Les « facteurs orbitaux »

par *Nguyen-Trong Anh*

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

par le *Dr. J. Métadier*

L'enseignement de la chimie à Cuba

par *L. Garcia*

Évolution récente de l'industrie chimique française

par *François Guinot*

Février 1974

La naissance des formules moléculaires en chimie organique

par *Albert Kirmann* (†)

La science manipulée

par *Claude-Jérôme Maestre*

Photochimie. III. Composés carbonylés

par *Jean Kossanyi*

Qu'est-ce que le « Keller Plan » ?

par *Pierre Laszlo*

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

par *Maurice Gomel*

Évolution récente de l'industrie chimique française II

par *François Guinot*

Mars 1974

Photochimie. III. Composés carbonylés (2)

par *J. Kossanyi et B. Furth*

L'ultracentrifugation analytique et ses applications en chimie minérale

par *Jean Lemerle*

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

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

par *Jean-Charles Pariaud*

Évolution récente de l'industrie chimique française III

par *François Guinot*

Liebig

par *Chemicus*

Avril 1974

Les pesticides et l'environnement

Photochimie. IV. Photo-oxygénation et oxygène excité

par *Jean Rigaudy*

Quelques aspects de la géochimie des éléments traces

par *Jacques Faucherre*

L'enseignement des sciences physiques

dans le second degré

Wöhler

par *Chemicus*

Mai 1974

L'or : mythe fabuleux, refuge prosaïque

par *Roland Guinier du Vignaud*

Photochimie. V. Applications industrielles

des synthèses photochimiques

par *Martin Fischer*

Les hautes températures

par *Robert Collongues*

Les systèmes d'unité dans l'enseignement

de la chimie physique structurale

par *Maurice Padeloup*

A propos de Pasteur

par *Chemicus*

Juin 1974

Synthèse organique, biochimie et thérapeutique ;

une interview sur « France-Culture »

L'électrochimie organique

par *Étienne Laviron*

Méthodes thermodynamiques d'étude

des équilibres d'association

dans les systèmes biologiques

par *R. L. Biltonen*

Liaison pédagogique

« mathématiques-sciences physiques »

par *Maurice Gomel et Alexis Vasseur*

Il y a 100 ans... « les spectres lumineux »

par *Janus*

Septembre 1974

La chimie au C.N.R.S.

par *Jean Cantacuzène*

Électrochimiluminescence

par *Allen J. Bard*

Détermination de la pureté par analyse thermométrique

par *Paul Cléchet et Henri Tachoire*

La chromatographie par perméation de gel

par *G. Seroussi*

Octobre 1974

Les charlatans de la pédagogie contemporaine

par *Lucien Morin*

Conceptions actuelles sur les mécanismes

des réactions « redox » inorganiques

par *Pierre Souchay* (†)

Détermination de la pureté

par analyse thermométrique (II)

par *Paul Cléchet et Henri Tachoire*

L'enseignement de la thermodynamique macroscopique

en vue des sciences biologiques

par *Pierre Belin*

Organiciens russes au 19^e siècle

par *Chemicus*

Novembre 1974

L'aventure chimique : des cavernes

aux géants industriels

par *Roland Guinier du Vignaud et Brigitte Melen*

Les hydrates de gaz ou clathrates d'eau

et leurs perspectives d'application

par *N. Gérard et R. Pernolet*

La microscopie électronique à haute résolution :

un nouveau moyen d'étude des structures cristallines

par *G. Schiffmacher*

Introduction de notions élémentaires

sur les matériaux du cours de chimie minérale

du 1^{er} cycle

par *R. Naslain*

Gerhardt, Auguste Laurent

par *Chemicus*

Décembre 1974

Les méthodes du génie chimique (1^{re} partie)

par *Pierre Le Goff*

Ordinateur et synthèse organique

Fichiers de produits commerciaux

A. La Tela, R. Barone, M. Chanon et J. Metzger

Comment enseigner la chimie industrielle ?

par *Henri Guérin*

La variance « ne varietur »

par *M. Destriau*