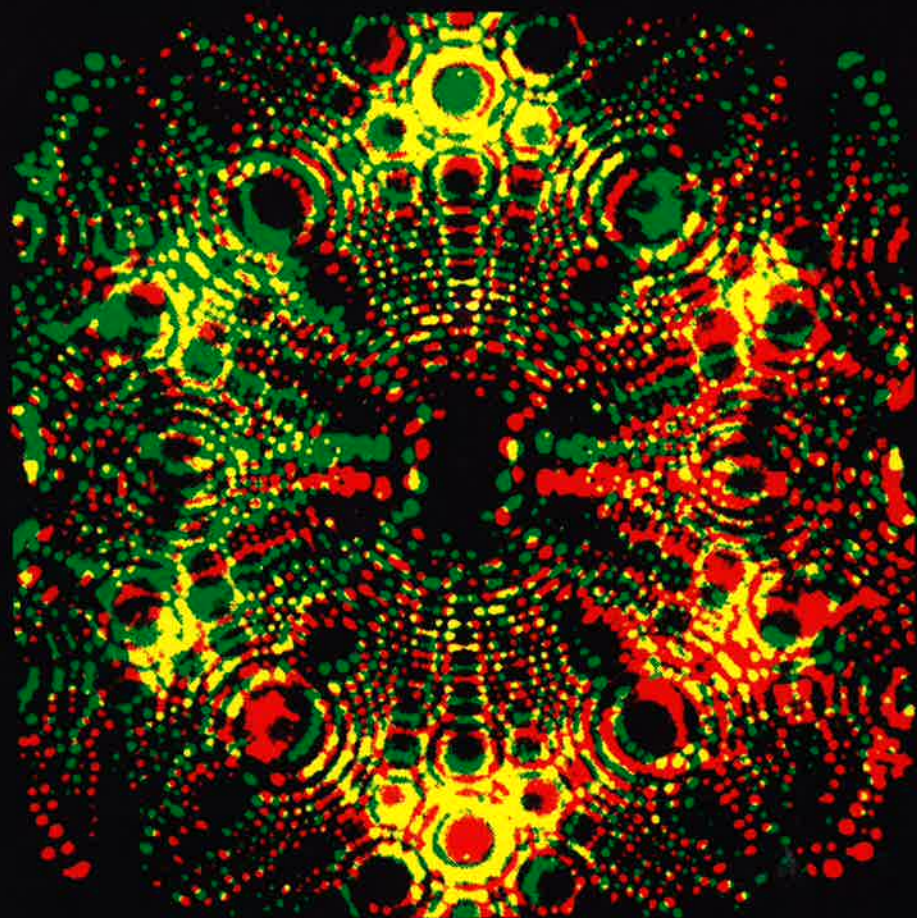
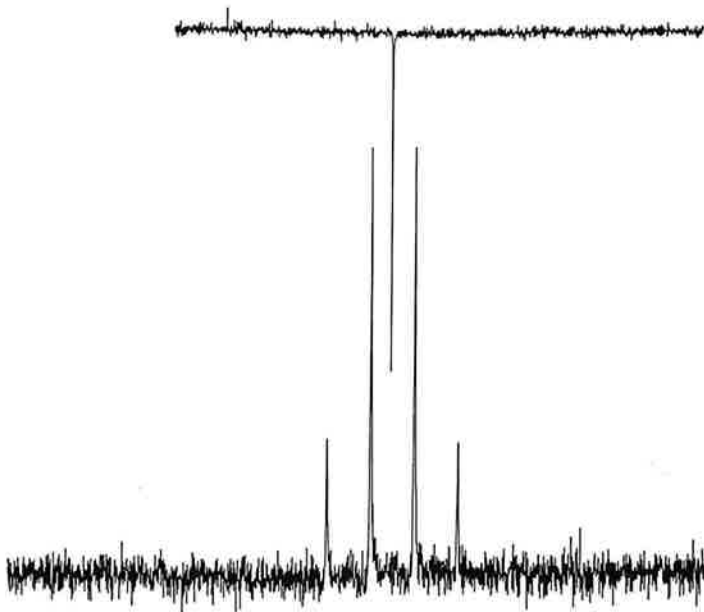
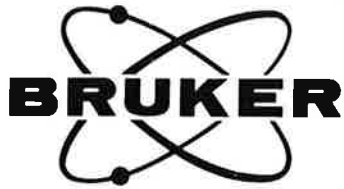


**L'actualité  
chimique**

publiée  
par la  
Société  
Chimique  
de France

**Octobre 1975**  
n° 8





$^{15}\text{N}$

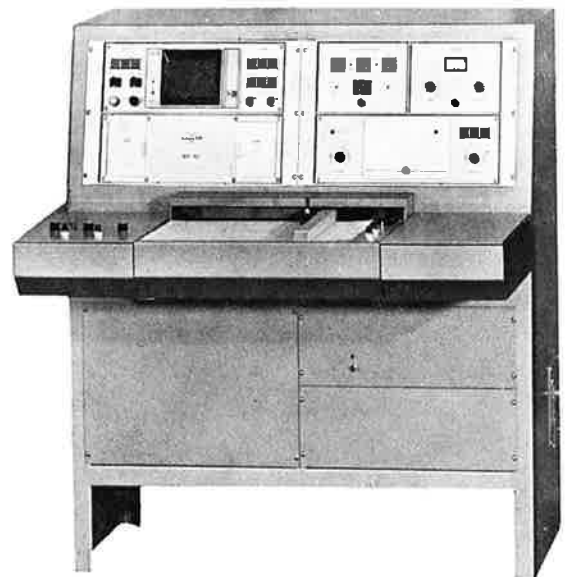
Etude par transformée de Fourier de la résonance du  $^{15}\text{N}$  dans un échantillon acidifié de glycine enrichie à 30 % :

- haut : spectre totalement découplé,
- bas : spectre non découplé.

## WP 60

Spectromètre RMN de routine  
fonctionnant par transformation de Fourier  
Idéal pour l'étude du  $^{13}\text{C}$  et du  $^1\text{H}$   
ainsi que des autres noyaux :

- découplage large bande, homonucléaire  $^1\text{H}$ , et off-resonance,
- mesure automatique des temps de relaxation  $T_1$ ,
- gated decoupling et gated inverse,
- température variable,
- échantillon jusqu'à 15 mm de diamètre.



- Veuillez m'adresser une documentation sur votre spectromètre RMN FT WP 60
- sur vos autres spectromètres RMN

Nom : .....

Fonction : .....

Laboratoire : .....

adresse : .....

**BRUKER SPECTROSPIN S.A.**

B.P. 56

67160 WISSEMBOURG

Tél. (88) 94-05-10

en préparation

ANNUAIRE  
DE LA  
SOCIÉTÉ CHIMIQUE  
DE FRANCE

édition 1975

La nouvelle édition de l'Annuaire de la Société Chimique de France répond à un besoin certain puisqu'elle nous est réclamée tant par nos sociétaires que par les milieux industriels, universitaires et scientifiques de notre pays. Fondée en 1857, il y a cent dix-huit ans, la Société Chimique de France peut se flatter d'avoir évolué en même temps que la chimie française. Tous les chimistes, en France comme à l'Étranger, connaissent son action, ses manifestations, et ses publications ainsi que son effort de modernisation dans une discipline de plus en plus vaste.

L'Annuaire 1975 de la Société Chimique de France donnera, comme à l'accoutumée, tous les renseignements utiles sur chacun de ses membres. On y trouvera, à la suite des noms et diplômes universitaires, l'adresse personnelle et l'adresse professionnelle complète avec la fonction exercée. Dans la plupart des cas il est également fait mention du domaine de la chimie où le sociétaire situe ses activités principales : chimie organique, stéréochimie, terpènes, etc.

**Administration - Rédaction - Publicité**  
250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
Téléphone : 033-20-78, 325-20-78

# Compléments au Nouveau Traité de CHIMIE MINÉRALE

sous la direction de A. Pacault et G. Pannetier

Ces monographies inaugurent une véritable suite au Nouveau Traité de Chimie Minérale, de P. Pascal. Elles apportent une information actuelle, éclairée par l'esprit critique des auteurs, sur des éléments et combinaisons chimiques dont l'exposé dans le Traité est dépassé en raison soit de sa parution déjà ancienne, soit des développements intervenus récemment.

**1. Rubidium - Césium,**  
par M. SOUSTELLE:

**Francium,** PAR J.-P. ADLOFF,  
128 pages, 22 figures, 96 F\*.

**2. Protactinium,**  
par R. MUXART et R. GUILLAUMONT,  
184 pages, 57 figures, 120 F\*.

**3. Hélium,**  
par P. DELHAES, 152 pages, 26 figures, 110 F\*.

**4. Peroxyde d'hydrogène  
et polyoxydes d'hydrogène,**  
par P.A. GIGUERE, 192 pages, 34 figures,  
160 F\*.

Sous presse :

**Strontium,** par H. BRUSSET.

En préparation :

**Molybdène,**  
par J. AUBRY, D. BURNEL et C. GLEITLER.

**Sélénium,** par H. LUMBROSO.

**Tellure,** par H. LUMBROSO.

\* Prix au 15.8.1975.

Pour toute documentation sur les Compléments au Nouveau Traité de Chimie minérale et pour recevoir gratuitement le catalogue LIVRES de CHIMIE adressez-vous à votre libraire ou retournez ce bon aux Editions Masson - 120, Boulevard Saint-Germain - 75280 Paris cedex 06.

Nom \_\_\_\_\_

Adresse \_\_\_\_\_

Spécialité \_\_\_\_\_

MASSON 



# LA CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE ET L'AIDE FISCALE A L'INVESTISSEMENT PRODUCTIF

"Les matériels (...) scientifiques ou techniques (...) commandés avant le 31 décembre 1975 et livrables dans les 3 ans ouvrent droit à une aide fiscale égale au montant de l'acompte versé lors de la commande dans la limite de 10 % de celle-ci" (Loi de Finances rectificative pour 1975).

»»»» A cette aide fiscale, WATERS ajoute sa propre contribution, en offrant sur toute commande d'instruments de Chromatographie Liquide à Grande Vitesse passée avant le 31 décembre 1975 des prix fermes et définitifs et une remise exceptionnelle de 10 % sur les prix catalogue.

Ce qui veut dire que tout appareil WATERS, commandé avant le 31 décembre 1975 et livré dans les 3 ans, à la date de votre choix, ne coûtera que 81% du prix 1975, payable à la livraison, et ceci • sans aucun investissement de l'acheteur (puisque l'acompte obligatoire de 10% est immédiatement remboursé) • et sans risque, puisque WATERS s'engage à restituer cet acompte en cas d'annulation de commande !

Et puisque WATERS s'engage à ne vous livrer qu'après avoir résolu votre problème, n'hésitez pas : pour démarrer en chromatographie liquide (même dans 3 ans !) en bénéficiant de ces avantages exceptionnels, dès aujourd'hui, appelez WATERS (M. Seroussi) au 205.93.19.



WATERS ASSOCIATES S.A.  
18, RUE GOUBET 75019 PARIS  
TEL : 205.93.19 TELEX : 67 203 F

## l'enregistreur potentiométrique Bryans

à 2 voies de 250 mm de largeur  
est **précis** 0,1% de la pleine échelle  
**sensible** jusqu'à 250  $\mu$  V/cm pleine échelle  
**programmable**

avance incrémentale du papier  
nombreuses télécommandes de plume,  
marqueurs d'événements, etc.

**portatif** alimentation secteur ou batteries  
**robuste** châssis moulé.



type 28 050

monotrace type 28 000  
bitrace type 28 050

Le leader européen de l'enregistreur XY/t

BRYANS S.A.

47, rue Barrault, 75013 PARIS - Tél. : 589.40.44 et 589.43.64 - Télex : 24213



# Sommaire

- 3 Point de vue**  
*Rôle des concepts théoriques dans la recherche expérimentale*  
par Józef Hurwic
- 8 Faisons le point**  
*La chimie organique du phosphore. Principes généraux et nouveaux concepts (2<sup>e</sup> partie)*  
par Daniel Bernard et Ramon Burgada
- 24 Méthodes et techniques**  
*Principes et applications de la méthode E.S.C.A.*  
par P. Abélard et V. Gabis
- 31 Recherches. Développements. Appareils. Produits nouveaux...**
- 41 Pages d'histoire**  
*Friedel*  
par Chemicus
- 43 Les livres**  
Analyses des livres reçus
- 48 Communiqués et informations**  
Appels d'offres de la D.G.R.S.T.
- 55 Informations S.C.F.**  
Réunions  
Communiqués  
Compte rendu des séances des Sections régionales  
Nouveaux Membres  
Demandes et offres diverses  
Sommaires des fascicules de juillet-août 1975 du B.S.C.F.

## Administration - Rédaction Publicité

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

Lucien Ducret  
Rédacteur en Chef

## Comité de patronage

Jacques Bénard  
Ancien Président de l'I.U.P.A.C.  
Georges Champetier  
Membre de l'Institut  
Gaston Charlot  
Membre de l'Institut  
Georges Chaudron  
Membre de l'Institut  
Raymond Cornubert  
Correspondant de l'Institut  
Jacques Duclaux  
Membre de l'Institut  
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 Tréfouel  
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.

## Rôle des concepts théoriques dans la recherche expérimentale (Esquisse historico-épistémologique)

par Józef Hurwic  
(Université de Provence, Centre de Saint-Charles, 3, place Victor-Hugo, 13331 Marseille Cedex 3)



### 1. Théorie et expérience

La science se développe par l'interpénétration de l'expérience et de la théorie qui se complètent mutuellement. En se basant sur les faits établis expérimentalement, on construit des théories. Une théorie valable est en mesure d'expliquer ou, plus précisément, de décrire de façon cohérente les faits connus. La meilleure théorie est celle qui, en plus, permet de prévoir des faits inconnus, nouveaux. Mais lorsqu'on atteint une précision plus élevée dans les opérations expérimentales ou lorsqu'on étend le domaine d'investigation, il arrive souvent que certains faits découverts ne s'expliquent pas dans le cadre de la théorie et sont même en contradiction évidente avec elle. A l'époque on pouvait alors dire : tant pis pour les faits. Adolf von Baeyer a écrit malicieusement sur Kekulé qu'il ne s'intéressait qu'aux substances qui obéissaient à ses idées, en négligeant tout simplement les autres. La communauté scientifique cherche d'abord à intégrer à tout prix dans la théorie « officielle » les discordances détectées. Mais si le nombre des divergences entre la théorie et l'expérience dépasse un certain degré, cette pratique devient impossible. Il faut donc introduire des corrections dans la théorie, il faut la modifier, la perfectionner. Mais cela ne suffit pas toujours. On crée alors, soit une théorie nouvelle plus générale

englobant la théorie précédente et en mesure de rendre compte aussi des phénomènes aberrants (la théorie apparaîtra ainsi comme constituée de modèles « emboîtés »), soit on abandonne de façon radicale la théorie ancienne et on la remplace par une théorie complètement différente.

*La théorie en vigueur est un moteur, un guide fécond qui oriente et impulse toute la recherche expérimentale. L'expérience est une mise en acte de la théorie.*

On attribue souvent une grande importance au hasard dans la recherche scientifique. D'accord, mais il faut aider un tel hasard favorable pour qu'il puisse apparaître et il faut ensuite l'exploiter. « *Le hasard, a dit Pasteur, n'aide que les esprits bien préparés.* Il faut chercher quelque chose pour trouver quelque chose, et parfois trouver ce que l'on n'a pas cherché, mais qui peut être quelquefois même plus précieux. Il n'y a pas de recherche expérimentale sans un fil directeur, sans des concepts préalables. Même l'idée, qui par la suite se révèle fautive, peut conduire à des découvertes valables. Passons aux exemples de différentes recherches expérimentales.

### 2. Découvertes des éléments chimiques

Presque tous les éléments chimiques, bien qu'ils se trouvent autour de nous et dans notre propre organisme, n'ont été découverts qu'à partir de l'apparition des notions théoriques modernes sur la matière au 18<sup>e</sup> siècle. Aux environs de la naissance du Christ, on connaissait parmi les éléments métalliques existants (plus de quatre-vingts) seulement sept métaux : cuivre, étain, fer, plomb, mercure, argent et or. Ce sont eux qui pendant des milliers d'années ont satisfait les connaissances et les besoins pratiques de l'humanité. Dans l'antiquité, on ne connaissait en plus que deux éléments non métalliques : carbone et soufre. Pendant tout le Moyen Age on a découvert seulement quatre nouveaux éléments : arsenic, antimoine, bismuth et zinc.

Il était nécessaire que Robert Boyle en 1661 dans son célèbre ouvrage « *The Sceptical Chymist* » définisse les éléments comme « certaines substances primordiales simples ou des corps entièrement exempts d'impuretés » et que les études quantitatives aboutissent, vers la moitié du 18<sup>e</sup> siècle, à faire bien comprendre que l'élément chimique est la limite de la décomposition qualitative des substances, pour que les découvertes des nouveaux éléments deviennent possibles. La première liste des éléments chimiques, publiée en 1789 par Lavoisier dans son « *Traité élémentaire de chimie* », contient déjà 33 positions dont d'ailleurs cinq, comme on l'a constaté plus tard, sont des composés.





Robert Boyle, physicien et chimiste anglo-irlandais (1627-1691).  
(Photo H. Roger-Viollet.)

Au début de la deuxième moitié du 19<sup>e</sup> siècle on connaissait environ 60 éléments. Avec l'augmentation du nombre des éléments connus naît une tendance naturelle à les classer suivant certaines régularités. De cette façon on découvre la périodicité des propriétés. Mendéléev, en étudiant la succession de l'intensité des propriétés physiques et chimiques des éléments, a constaté, dans certains cas, des sauts particulièrement grands dans cette succession. Ces accidents l'ont amené à laisser dans son tableau quelques places vacantes qu'il a attribuées à des éléments encore inconnus. Par l'interpolation des propriétés des éléments voisins, à gauche et à droite, en haut et en bas, Mendéléev a pu décrire leurs propriétés. Dans sa publication de 1871 il a fait cela, de façon très détaillée, pour trois éléments. Ces trois éléments prédits ont été par la suite découverts : gallium en 1875 par Lecoq de Boisbaudran, scandium en 1879 par Nilson et, enfin, germanium en 1886 par Winkler. Leurs propriétés se sont révélées en accord étonnant avec les prédictions hardies de Mendéléev. La simple *classification*, dont la justification théorique n'a été donnée qu'un demi-siècle plus tard par Niels Bohr, a pu servir comme base de prédictions, confirmées ensuite expérimentalement.

Ces découvertes ont donné la preuve de la validité du système périodique. Dès lors le système périodique sert comme guide très efficace dans la « chasse » aux nouveaux éléments.

En se basant sur des exigences de la classification périodique, on a changé les valeurs utilisées à l'époque de la masse atomique de l'yttrium et du cérium et pour l'uranium même doublé la valeur.

L'établissement en 1913 de la loi de Moseley, a permis de déterminer expérimentalement le nombre atomique de l'élément, suivant son spectre des rayons X. De cette façon, le numéro de l'élément, dans la classification périodique, a obtenu une signification objective en éliminant tous les doutes qui existaient à cet égard. Toutes les lacunes dans l'ensemble des éléments connus sont devenues détectables sans équivoque.

La classification périodique enrichie, en plus, par l'interprétation quantique de la configuration électronique des atomes, a rendu possible la découverte, par exemple,

de l'élément n° 72. L'élément précédent, n° 71, lutécium, appartient aux lanthanides. Les chimistes ont donc pensé que l'élément 72, non encore découvert, faisait partie de la même famille. C'est pourquoi, ils l'ont cherché parmi les minerais de terres rares, mais sans résultat. Bohr, prenant en considération l'ordre du remplissage des niveaux quantiques par les électrons, a démontré que le nombre des lanthanides (éléments *f*) doit être égal à 14. Dès lors, puisque le cérium, élément n° 58, commence la série des lanthanides, le dernier parmi eux doit avoir le nombre atomique 71, c'est le lutécium. L'élément suivant, cherché doit donc appartenir à la famille du titane dans la colonne IVa et occuper la place au-dessous du zirconium. Dirk Coster et Georg von Hevesy, collaborateurs de Bohr, en suivant ses indications, ont donc dirigé leurs recherches vers les différents minerais du zirconium. En 1922, ils ont trouvé, par étude des spectres des rayons X, des traces de l'élément 72 auquel ils ont donné le nom de hafnium (Hafnia — ancien nom latin de Copenhague où cette découverte a été faite).

Les places vacantes dans la classification périodique, confirmées par la loi de Moseley, ont donc servi comme indicateurs théoriques des éléments à découvrir ; la position dans la classification de l'élément cherché a guidé les recherches expérimentales, en prévoyant les propriétés de cet élément et en montrant où on peut le trouver.

Après la découverte du hafnium, seulement cinq places vacantes, de numéros : 43, 61, 75, 85 et 87, ont subsisté dans le tableau périodique. Les numéros 85 et 87 appartiennent à la partie finale où tous les éléments sont radioactifs ; l'élément 61 est un lanthanide, alors difficile à séparer. Donc les éléments 43 et 75 semblaient les plus faciles à trouver. Tous les deux, prévus par Mendéléev, font partie de la famille du manganèse. Et c'est en 1925 que Walter Noddack et Ida Tacke (future Mme Noddack), en cherchant ces deux éléments dans les minerais du manganèse, ont trouvé l'élément 75, rhénium, qui est d'ailleurs le plus rare élément solide dans la nature. Les recherches analogues de l'élément 43 ont échoué. Après l'établissement en 1934 de la règle de Mattauch, il est évident qu'il n'existe pas d'isotope stable de cet élément. Suivant cette règle, parmi les deux isobares appartenant aux deux éléments voisins, un seulement peut être stable tandis que l'autre est nécessairement radioactif. S'il existe un isotope stable de l'élément 43 (technétium), son nombre de masse doit être compris entre la masse atomique 95,94 de l'élément précédent, molybdène, et celle 101,07 de l'élément qui suit le technétium, ruthénium, c'est-à-dire doit être égal à : 96, 97, 98, 99, 100 ou 101. Mais tous ces nombres entiers correspondent déjà à des isotopes stables soit du molybdène soit du ruthénium. De la même façon on peut expliquer qu'il n'existe pas d'isotope stable de l'élément 61, prométhium. Les éléments 85, astate, et 87, francium, prévus par Mendéléev, possèdent uniquement des isotopes d'une très courte vie. Il faut quand même remarquer qu'il y a quelques exceptions à la règle de Mattauch.

Je voudrais maintenant consacrer quelques remarques sur la découverte des éléments du groupe O, c'est-à-dire de la famille de l'hélium (pour lesquels les noms de gaz rares ou de gaz inertes sont incorrects) qui manquaient dans le tableau de Mendéléev. Il faut revenir à l'année 1892 quand une nouvelle sensationnelle éclata dans le monde scientifique. Lord Rayleigh venait de constater qu'il y avait deux azotes différents : un provenant de l'air duquel on a éliminé l'oxygène, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau, avec une masse volumique  $\rho = 1,2572 \text{ g.l}^{-1}$ , et le second, obtenu par la décomposition des composés d'azote,

avec une masse volumique un peu inférieure :  $\rho = 1,2505 \text{ g.l}^{-1}$ . Lord Rayleigh, physicien, et le chimiste Sir William Ramsay entreprennent des recherches pour expliquer cet étrange résultat. En commençant par des vérifications dans la littérature, ils trouvent dans un mémoire d'Henry Cavendish de 1875 un compte rendu de l'expérience de l'absorption totale de tous les constituants de l'air : oxygène, azote, dioxyde de carbone, vapeur de l'eau. Malgré ces opérations, il reste dans le récipient  $\frac{1}{120}$  du volume initial

de l'air et le gaz restant ne réagit avec aucune substance. Cavendish avait négligé ce détail. Mais Rayleigh et Ramsay, après confirmation expérimentale, de façon perfectionnée, de ce fait, et après des études spectrales, ont conclu à la présence dans l'air d'un gaz jusqu'à ce moment inconnu. La mesure de la chaleur massique conduisit à la constatation étonnante que les molécules de ce nouveau gaz sont monoatomiques. Ainsi en 1894 a été découvert l'argon. Mais pour cet élément n'existait aucune place vide dans la classification périodique.

Un an plus tard William Crookes trouvait dans le spectre d'un gaz obtenu à partir de clévite la raie intense orange (longueur d'onde : 587,6 nm) à côté du doublet jaune D du sodium. C'était la même raie qu'en 1868 l'astronome danois Janssen avait détectée dans le spectre de l'atmosphère solaire et que Norman Lockyer a ensuite attribuée à un nouvel élément, inconnu sur la Terre et existant sur le Soleil, appelé pour cette raison hélium. Et c'est seulement presque trente ans plus tard qu'on a découvert cet élément sur la Terre. Quand on a constaté que ce gaz était, comme l'argon, monoatomique et chimiquement inerte, il fallait ajouter au tableau périodique la colonne O et y placer ces deux éléments zéro-valents.

Cavendish, dans sa maîtrise expérimentale, est le premier à avoir isolé l'argon, à l'avoir entre ses mains mais ne l'a pas découvert parce que *soutenu dans ce sens par quelque concept théorique que ce soit*.

Hélium et argon furent découverts au hasard, mais il suffisait qu'ils se trouvent dans la classification périodique pour que la prédiction de l'existence des autres éléments de cette même famille soit faite. Tout de suite, la lacune entre hélium et argon a guidé la découverte du néon. Un peu plus tard on a découvert des gaz plus lourds de ce groupe : le xénon, le krypton et, au cours des études sur la radioactivité, le radon.

Les transuraniens, en tout cas à partir de l'américium (n° 95), ont été découverts ou, plus précisément, obtenus, par synthèse nucléaire, dans des expériences planifiées avec un choix prémédité des cibles et des projectiles, et identifiés chimiquement suivant la place qu'ils doivent occuper dans la classification périodique. De cette façon on est arrivé jusqu'à l'élément 106.

Tous les derniers transuraniens synthétiques subissent soit la désintégration  $\alpha$  soit la fission, avec une très courte période. Les synthèses nucléaires, quand augmente le nombre atomique, deviennent de plus en plus difficiles à réaliser. On pourrait donc penser, qu'on se trouve à la limite des possibilités de l'existence des éléments chimiques. Mais d'autre part, suivant le modèle en couches du noyau atomique, élaboré dans les années 1948-1950 par Maria Goepert-Mayer et H. D. Jensen, les noyaux contenant les nombres magiques 2, 8, 20, 50, 82 et 126 des protons ou neutrons, se caractérisent par une grande stabilité. Les noyaux connus possédant le nombre magique le plus élevé de protons, 82, sont les noyaux atomiques du plomb. L'élément suivant contenant le nombre magique de protons dans ses noyaux atomiques est l'élément hypothétique n° 126. Les calculs perfectionnés, tenant compte de



tous les facteurs influençant la stabilité des noyaux, abaissent ce nombre jusqu'à 114. D'après ces calculs, on peut s'attendre à ce que le noyau comportant 114 protons et le nombre magique 184 neutrons (suivant 126), c'est-à-dire 298 nucléons,  ${}_{114}^{298}\text{E}$ , doive être suffisamment stable, pour qu'il puisse exister ... dans la nature. Si c'est vrai, il y aurait une certaine probabilité pour trouver de ses traces dans des minerais de l'élément analogue occupant la place au-dessous dans la classification périodique, c'est-à-dire le plomb (ou ses proches voisins) \*. De telles recherches sont entreprises, même dans des minerais provenant de... la Lune, et l'avenir montrera si elles conduiront au succès, en confirmant les calculs théoriques qui sont à leur origine.

### 3. Recherches sur la radioactivité

Les découvertes ci-dessus décrites des nouveaux éléments, jusqu'à 106, ont confirmé les concepts théoriques qui ont guidé ces recherches. Passons maintenant au cas où l'expérience s'avère en contradiction avec le concept théorique initial.



Withem Conrad Rontgen (1845-1923).  
(Photo H. Roger-Viollet.)

La découverte par Wilhelm Conrad Röntgen en 1895 des rayons X, grâce à leurs propriétés extraordinaires, fut très rapidement diffusée dans la presse et suscita un intérêt énorme, en particulier dans le monde scientifique, même parmi les spécialistes d'autres domaines, dont le grand mathématicien français, Henri Poincaré. Celui-ci émit l'hypothèse que ces rayons accompagnent toute fluorescence et toute phosphorescence \*\*. L'origine de cette hypothèse fautive se trouve dans la construction donnée à son tube par Röntgen. Le tube d'aujourd'hui possède, en face de la cathode, froide ou chauffée, une anticathode métallique qui, sous le bombardement des électrons, émet des rayons X. Les premiers tubes de Röntgen n'avaient pas d'anticathode métallique. La source d'émission des rayons X y était constituée par la paroi de verre du tube bombardée par les rayons cathodiques. Simultanément apparaissait une forte fluorescence de la paroi; elle était, comme nous le savons maintenant, émise par le verre sous l'influence des rayons X. Mais pour l'observateur de l'époque qui ne connaissait pas le mécanisme du phéno-

\* O. L. Keller Jr., J. L. Burnett, T. A. Carlson et W. C. Nestor Jr., *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, 1127.

\*\* H. Poincaré, *Rev. Gén. des Sciences*, 1896, 7, 52.



Antoine Henri Becquerel dans son laboratoire.  
(Photo H. Roger-Viollet.)

mène, la cause, les rayons X, et l'effet, la fluorescence, étaient inséparables. D'où l'erreur possible de Poincaré qui a pris la conséquence pour la cause : il pensait que la fluorescence y provoquait l'apparition des rayons X. Cette hypothèse erronée fut cependant très fructueuse pour la science. Henri Becquerel, pour vérifier l'hypothèse de Poincaré, s'attacha à l'étude des sels phosphorescents d'uranium se trouvant à sa disposition au Muséum d'Histoire naturelle à Paris. Il les soumettait à la lumière qui excite la phosphorescence, pour les placer ensuite sur une plaque photographique enveloppée de papier noir. La lumière visible de la phosphorescence est arrêtée par le papier. Si toutefois il y a émission de rayons X, pour lesquels le papier n'est pas un obstacle, la plaque doit noircir. Conformément à son attente, Becquerel put constater ce noircissement. L'expérience confirmait donc, semblait-il, l'hypothèse de Poincaré.

Dans les expériences ultérieures Becquerel posa sur la plaque photographique, entourée d'une enveloppe protectrice de papier noir ou d'aluminium, le même sel d'uranium, mais sans l'avoir auparavant exposé à la lumière, donc sans phosphorescence. Pourtant la plaque fut, aussi cette fois, impressionnée. Le résultat resta identique même quand le sel était gardé longtemps dans

l'obscurité. Becquerel constata enfin que tous les composés d'uranium, phosphorescents et non phosphorescents, irradiés préalablement par la lumière ou non exposés, noircissent la plaque photographique. L'uranium métallique donne le même effet, même encore plus fort. Le phénomène n'est donc absolument pas lié à la phosphorescence. Ainsi l'hypothèse de Poincaré, malgré qu'elle soit fautive, a quand même conduit à la découverte du rayonnement émis spontanément par l'uranium et ses composés et qui, traversant le papier noir, agit sur la plaque photographique. C'était la découverte de la radioactivité, communiquée le 2 mars 1896 à l'Académie \*.

Becquerel constata aussi que les corps, qu'on appelle aujourd'hui radioactifs, ionisent l'air qui devient un bon conducteur électrique et de ce fait provoque la décharge d'un électroscope préalablement chargé. Cette propriété des rayons uraniques a été étudiée par Marie Curie-Sklodowska dans ses recherches sur la radioactivité débutées à la fin de l'année 1897. Mais elle utilisait un dispositif plus précis que l'électroscope classique. Elle plaçait les échantillons étudiés dans une chambre d'ionisation et mesurait l'intensité du courant en appliquant l'élec-

\* H. Becquerel, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1896, 122, 501.



tromètre à quartz, montage mis au point plus de quinze ans auparavant, dans d'autres buts, par son mari Pierre Curie et le frère de ce dernier, Jacques.

Le passage des expériences *qualitatives* de Becquerel aux expériences *quantitatives* a rendu possible l'obtention par Madame Curie de nouveaux résultats fondamentaux. Son étude quantitative, *très précise*, prouva que l'intensité des rayons ne dépend ni de l'état physique ni de la composition chimique de l'échantillon émettant ces rayons mais uniquement de la teneur en uranium : elle est proportionnelle à cette grandeur. La savante en tira une conclusion importante : le pouvoir d'émettre des rayons de Becquerel est une propriété de l'élément uranium, plus précisément de ses atomes, ce qui veut dire qu'il s'agit d'une propriété atomique. La tâche suivante que se fixait alors Madame Curie visait à rechercher s'il existe d'autres substances, en dehors de l'uranium et ses composés, ayant la propriété d'émettre des rayons ionisants. Après avoir étudié tous les corps simples connus à ce jour, elle put donner, ainsi qu'indépendamment d'elle G. C. Schmidt en Autriche, une réponse affirmative : le thorium et ses composés sont aussi radioactifs. Marie Curie examina ensuite très soigneusement, après les composés purs de l'uranium et du thorium, les différents minerais de ces éléments. Quelle ne fut alors sa surprise ! Après avoir exclu l'erreur possible dans ses mesures, elle constata que certains échantillons des minerais d'uranium, comme la pechblende ou la chalcolithé, étaient deux ou trois fois plus actifs que ne pouvait le laisser supposer leur teneur en uranium.

Fallait-il donc renoncer à la constatation précédente que la radioactivité est une propriété atomique ? Marie Curie n'était pas favorable à une telle conclusion. Afin d'expliquer la contradiction entre l'hypothèse et l'expérience elle synthétisa un composé similaire à la chalcolithé, le phosphate de cuivre et d'uranyle, à partir des produits purs. Le rayonnement de la chalcolithé synthétique est normal. Alors Marie Curie émit l'audacieuse hypothèse que le minéral naturel devait contenir une certaine quantité d'un élément encore inconnu dont la radioactivité était plus forte que celle de l'uranium. Il fallait maintenant par l'expérience vérifier cette hypothèse ; c'est-à-dire, il fallait isoler l'élément hypothétique. Madame Curie, rejointe par Pierre, qui intéressé par la découverte de sa femme, abandonne pour peu de temps, pensait-il alors, ses propres recherches cristallographiques, tente de réaliser cette tâche. En utilisant la pechblende provenant de la mine tchèque d'uranium à Yachymov (Joachimsthal), les Curie séparent chimiquement diverses fractions et étudient, suivant l'ionisation, leur rayonnement, car l'élément cherché devait signaler sa présence par un rayonnement accru. De cette façon, ont été, enfin découverts, d'abord, le polonium et, ensuite, le radium.

#### 4. Difficultés dans les études sur les noyaux atomiques et les particules élémentaires

En 1900 on a prouvé que les rayons  $\beta^-$ , émis par certains corps radioactifs, sont de même nature que les rayons cathodiques, c'est-à-dire sont formés d'électrons se déplaçant à de très grandes vitesses. Après la découverte, quelques années auparavant, de l'électron libre, naquit la conception de la complexité de l'atome. L'atome dans son ensemble est électriquement neutre. Du fait que, dans sa composition, on trouve des électrons à charge négative, on déduit que l'atome doit contenir également un composant à charge positive. Partant de ce raisonnement, J. J. Thomson élabora en 1897 le premier modèle de l'atome. Selon lui, l'atome constituait un genre de globe

rempli de matière à charge positive, dans laquelle « flottaient » les électrons. Quelques années plus tard, il était conduit à admettre que ces électrons sont disposés symétriquement suivant des anneaux autour d'une partie centrale chargée positivement \*. Dans des considérations théoriques on attribue souvent aux modèles des caractéristiques de simplicité, de symétrie, d'esthétique, et même... de beauté, bien que les objets de la nature ne sont pas toujours simples, ni symétriques, ni « beaux ».

La pensée humaine a une tendance à comparer le microcosmos et le macrocosmos. Cette comparaison est aussi venue à l'esprit de Jean Perrin. Ce grand physicien français au cours d'une conférence faite le 16 février 1901, aux étudiants et aux Amis de l'Université de Paris \*\*, supposait que chaque atome était comparable à un ou plusieurs systèmes solaires en miniature, dans lesquels les électrons, sortes de petites planètes négatives, graviteraient autour de corpuscules très fortement chargés d'électricité positive, sorte de soleils positifs. Les distances entre ces « soleils » et ces « planètes » doivent être relativement immenses. Quelques années plus tard, Ernest Rutherford reprit (en la citant) cette suggestion et pour la vérifier, étudia avec ses collaborateurs G. Geiger et E. Marsden, le sort des particules  $\alpha$  projetées sur une feuille métallique très mince. Rutherford constata : 1° que la majorité des particules traversent cette feuille presque sans déviation, ce qui signifie que les atomes de métal sont presque vides, et 2° qu'une petite partie des particules  $\alpha$  subit une très forte déviation, ce qui témoigne de l'existence dans l'atome d'un centre positif très réduit. De cette façon Rutherford a découvert en 1911 le noyau atomique et établi le modèle planétaire de l'atome \*\*\*. En 1919 Rutherford bombarde des noyaux d'atomes d'azote avec des particules  $\alpha$  et constate l'expulsion de noyaux atomiques d'hydrogène. Il conclut alors à la présence de noyaux atomiques d'hydrogène, les protons, dans les noyaux atomiques de tous les éléments. D'autre part, on savait que la radioactivité  $\beta^-$  consiste en l'expulsion d'électrons des atomes  $\beta^-$ -radioactifs, et plus précisément, de leurs noyaux, parce qu'on savait que la radioactivité est un phénomène nucléaire. On pouvait donc déduire simplement que le noyau d'un nuclide  $\frac{A}{Z}E$ , de nombre atomique Z, et de nombre de masse A, est constitué de A protons et (A - Z) électrons (nucléaires). Mais la présence de l'électron dans le noyau atomique était contestée suivant certaines considérations théoriques (calculs de spin ou application des relations d'incertitude). Cette contradiction ne pouvait être supprimée qu'après la découverte, en 1932, du neutron. C'est alors que Werner Heisenberg en Allemagne et indépendamment Dmitri Ivanenko en U.R.S.S., ont établi la nouvelle théorie suivant laquelle le noyau  $\frac{A}{Z}E$  est composé de Z protons et (A - Z) neutrons. Mais comment alors expliquer le fait que le noyau  $\beta^-$ -radioactif expulse quand même l'électron ? Il fallait alors supposer qu'un, parmi les neutrons (n) se trouvant dans le noyau, se transforme en proton (p) et électron ( $e^-$ ) et ce dernier ne pouvant rester dans le noyau est tout de suite expulsé :



Les neutrons libres (en dehors des noyaux atomiques) subissent d'ailleurs aussi cette transformation, avec une période de 12 minutes environ.

Mais des mesures exactes ont détecté que le mécanisme suggéré de la transformation

\* J. J. Thomson, *Phil. Mag.*, 1904, 7, 237.

\*\* J. Perrin, *Revue Scientifique (Revue Rose)*, 4<sup>e</sup> série, 1901, 15, 449.

\*\*\* E. Rutherford, *Phil. Mag.*, 1911, 21, 669.

$\beta^-$  est en désaccord avec certaines lois de conservation.

Le noyau  $\beta^-$ -radioactif avant l'émission d'un électron possède une énergie bien déterminée et l'énergie du noyau filial est aussi bien définie. La différence entre ces deux énergies doit être emportée par l'électron expulsé. Les électrons émis au cours de la transformation  $\beta^-$  considérée doivent donc être isoénergétiques (isocinétiques). Mais l'expérience montre que les rayons  $\beta^-$  donnent un spectre énergétique continu limité du côté des grandes énergies. Cela signifie qu'on retrouve la totalité de l'énergie, perdue par les noyaux radioactifs, uniquement dans une petite partie des électrons expulsés ; la majorité d'eux possède une énergie inférieure. Ce phénomène semblerait alors en contradiction avec la loi de conservation de l'énergie et aussi, en vertu de l'équivalence de la masse de l'énergie, à la loi de conservation de la masse.

Le noyau  $\beta^-$ -radioactif initial, qu'on peut considérer comme étant au repos, ne possède aucune quantité de mouvement. Au contraire, l'électron expulsé emporte une certaine quantité de mouvement. Mais la transformation radioactive s'effectue spontanément, sans intervention de forces extérieures, alors la quantité de mouvement du système, composé du noyau filial et de l'électron expulsé, doit être égale à la quantité de mouvement du noyau initial, c'est-à-dire doit être nulle. Ainsi on peut s'attendre à ce que le noyau filial, en subissant un recul, doit avoir la même quantité de mouvement que l'électron, mais de signe opposé, ce qui signifie que les vecteurs de ces deux quantités de mouvement doivent être portés par la même droite dans le sens contraires. Mais ce n'est pas le cas (fig.), en contradiction avec la loi de conservation de la quantité de mouvement.



D'autre part, il est évident que l'équation schématique (1) n'est pas également en accord avec la loi de conservation de spin parce que le spin de la particule se trouvant dans le membre de gauche est égal à 1/2, tandis que le spin total, des deux particules dans le membre de droite, chacune aussi de spin 1/2 (toutes ces particules sont des fermions), est entier.

Et enfin, le schéma (1) contredit la loi de conservation du nombre des leptons (nombre leptonique), parce que dans le membre de gauche il n'y a pas de leptons, tandis que dans le membre de droite apparaît l'électron. En résumé, on constate que les expériences s'opposent aux lois fondamentales de conservation : de la masse, de l'énergie, de la quantité de mouvement, de spin, de nombre leptonique. L'issue la plus simple de cette situation est d'admettre que ces lois fondamentales ne sont pas toujours satisfaites, qu'il y a des phénomènes qui leur échappent. Même Niels Bohr était disposé à une telle conclusion. Mais ce n'est guère agréable de déclarer injustes des lois qui jusqu'à maintenant ont résisté aux diverses réfutations dont elles ont été l'objet. Alors Wolfgang Pauli, pour sauver les lois de conservation a « inventé » une nouvelle particule, anti-neutrino ( $\bar{\nu}$ ), qui doit accompagner l'électron expulsé et emporter l'énergie, la masse, la quantité de mouvement, le spin, et le nombre leptonique « perdus ». La loi de conservation de la charge électrique est satisfaite dans le schéma (1) donc la particule nouvelle ne doit pas changer le bilan électrique, c'est-à-dire elle doit être neutre. D'autre part, elle doit avoir une très petite masse, avoir le spin 1/2 (fermion) et avoir un nombre leptonique - 1 (antiparticule, plus précisément : anti-





Enrico Fermi, physicien italien (1901-1954).  
(Photo H. Roger-Viollet.)

lepton). Le schéma (1) se transforme en :



donné en 1934 par Enrico Fermi. Le mécanisme de la transformation  $\beta^+$  de certains nuclides artificiels, découverte dans la même année par Frédéric et Irène Joliot-Curie, peut être décrit par le schéma analogue :



où  $e^+$  représente le positon et  $\nu$  le neutrino. Et c'est ensuite que les expérimentateurs, guidés par ces schémas, dans des expériences très délicates, A. I. Leipounsky en 1935, J. S. Allen en 1942, F. Reines et C. L. Cowan en 1953 et après en 1957, ont confirmé l'existence de ces deux particules élémentaires hypothétiques : neutrino et antineutrino.

On peut également rappeler que quelques autres particules élémentaires, dont le positon et le pion (méson  $\pi$ ), avant d'être découvertes expérimentalement, ont été prévues par les théoriciens : la première en 1927 par P. A. M. Dirac et la deuxième en 1935 par Hideki Yukawa. En sachant que le positon doit porter une charge électrique positive, il suffit d'appliquer dans la chambre de Wilson un champ magnétique pour que C. D. Anderson en 1932 puisse détecter, sur la photographie des parcours des particules ionisantes provenant du rayonnement cosmique, les trajectoires déviées symétriquement par rapport à celles des négatons. En ce qui concerne le méson, C. F. Anderson et S. H. Neddermeyer, guidés par la théorie de Yukawa, ont découvert en 1937 le muon (méson  $\mu$ ) qui n'était pas la particule recherchée. Et c'est seulement en 1947 que

C. Lattes, G. Occhialini et C. Powell ont trouvé le méson recherché.

L'histoire de la découverte de l'hypéron  $\Omega^-$  est particulièrement intéressante. Dans la classification des hadrons (mésons et hypérons), établie en 1961 par M. Gell-Mann et Y. Ne'eman [suivant le groupe de la symétrie unitaire tridimensionnelle SU (3)], se trouvait pour cette particule une place vacante, comme Mendéléev a laissé dans son tableau des places vacantes pour les éléments inconnus, dont on pouvait déduire les propriétés à partir de ces places. La classification de Gell-Mann et Ne'eman, de façon semblable a prévu les propriétés de l'hypéron  $\Omega^-$ , ce qui a rendu possible sa découverte en 1964 par V. E. Barnes et ses collaborateurs, et en 1971 celle de l'antihypéron  $\bar{\Omega}^-$  par un autre groupe américain \*.

C'est ensuite par l'hypothèse des quarks que Gell-Mann a essayé de donner à ces considérations théoriques une interprétation plus physique. Cette remarquable hypothèse permet d'expliquer beaucoup de phénomènes observés. Chaque méson doit être composé d'un quark et d'un antiquark et chaque barion (nucléon ou hypéron) de trois quarks. Trois quarks et trois antiquarks sont donc les particules hypothétiques plus fondamentales que les hadrons. La masse d'un quark doit être plusieurs fois plus grande que celle d'un hadron. Cela signifierait que le défaut de masse au cours de la synthèse hypothétique d'un hadron à partir des quarks doit être égale à plusieurs dizaines pour cent tandis que, par exemple, le défaut de masse pendant la synthèse d'un noyau atomique à partir des nucléons est de 1-3%. La liaison entre les quarks doit donc être incomparablement plus puissante que la liaison entre les nucléons dans le noyau. C'est pourquoi, même si les quarks existent, on ne peut pas les rencontrer à l'état libre. Mais on peut essayer de désintégrer des hadrons s'ils les contiennent. Pourtant, malgré la puissance toujours croissante des moyens mis en œuvre, on n'a jamais pu démontrer l'existence des quarks. Malheureusement, les accélérateurs existants ne disposent pas de l'énergie nécessaire. Par l'augmentation de leur puissance on aboutira, peut-être, à l'obtention des quarks, s'ils existent. En tout cas, les recherches entreprises ne resteront pas sans résultats nouveaux, bien qu'ils puissent être tout à fait inattendus.

## 5. Chercheur-modèle

Les nombreux exemples cités dans cet article montrent l'importance des concepts théoriques dans la recherche expérimentale. On peut maintenant poser la question : dans quelles conditions naissent de tels concepts, ou, autrement dit, on peut se demander quelles caractéristiques doit manifester un chercheur, en particulier en chimie, pour que ses expériences soient efficaces. Le chimiste connu, Paul Walden, dans un de ses

\* A. Firestone, G. Goldhaber, D. Lissauer, B. M. Sheldon et G. H. Trilling, *Phys. Rev. Letters*, 1971, 26, 410.

livres sur l'histoire de la chimie, en réponse à cette question, a énuméré cinq qualités commençant en allemand par la lettre G : 1. *Geist* (esprit, intellect); 2. *Geduld* (patience, ce qui dans ce cas signifie aussi un grand effort, un travail); 3. *Genauigkeit* (rigueur, précision, exactitude); 4. *Glück* (chance) et 5. *Geld* (argent). Tous ces facteurs sont en effet nécessaires dans le travail scientifique.

Boyle, Cavendish, Lavoisier, Laplace étaient riches, ce qui leur donnait la possibilité de réaliser leurs recherches. La science contemporaine exige des dispositifs et des matériaux encore plus coûteux qu'on ne peut obtenir sans des moyens financiers importants (condition 5).

Avoir un peu de chance n'est jamais un handicap (condition 4).

Mais la chance ne peut pas remplacer le travail (condition 2).

Rappelons que Pierre et Marie Curie pour obtenir un décigramme de chlorure de radium, à partir de plusieurs tonnes de résidus d'extraction de l'uranium de la pechblende de Yachymov, ont eu besoin de quatre ans d'un travail opiniâtre dans des conditions d'ailleurs très pénibles.

Le célèbre inventeur américain, Thomas Alva Edison, pour réaliser en 1879 la première lampe à incandescence pratique, avait travaillé plusieurs années. D'abord, il avait compris qu'il fallait faire le vide dans l'ampoule. Mais les pompes existant à l'époque ne pouvaient pas donner le vide nécessaire. Edison commença donc par le travail de l'amélioration de la pompe. Ensuite, il essaya, avec ses collaborateurs, six mille matériaux différents pour le fil avant de choisir la fibre de bambou carbonisé. Ses notes sur ce sujet occupent quarante mille pages dans deux cents cahiers. Pour créer l'accumulateur fer-nickel, Edison a effectué cinquante mille expériences différentes. Les nombreuses inventions importantes d'Edison seraient impossibles sans son inaltérable ténacité et sans sa puissance extraordinaire de travail. Il travaillait sans aucun souci de sa famille, vingt heures sur vingt-quatre, il mangeait à sa table de laboratoire et là il couchait avec quelques livres sous la tête. On attribue à Edison les mots suivants : « A une invention géniale contribuent un pour cent de l'intellect et de l'inspiration, et quatre-vingt-dix-neuf pour cent du travail à la sueur de son front. »

Mais cet un pour cent (qualité 1) est quand même indispensable. Sans le pouvoir du raisonnement efficace, sans l'imagination créative, il n'y a pas de recherche scientifique véritable. Et en plus, pour que le chercheur puisse poser des problèmes valables pouvant guider la recherche, il doit manifester, d'une part, une curiosité, un sentiment d'étonnement frais et même d'une certaine naïveté d'enfant avec ses questions sans cesse répétées « pourquoi? », et, d'autre part, la riche expérience d'un vieillard.

Enfin, la condition 3, la rigueur dans le travail scientifique, n'a pas besoin de justification.

Le chercheur doit posséder l'ensemble de telles qualités pour être capable de créer des concepts nécessaires à l'efficacité de l'étude scientifique.

## La chimie organique du phosphore Principes généraux et nouveaux concepts (2<sup>e</sup> partie)

par Daniel Bernard et Ramon Burgada  
(Laboratoire de synthèse organique, ERA n° 31, Université  
Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris  
Cedex 05)



R. Burgada



D. Bernard

### III. La pentacoordination

#### III.1. Généralités

##### III.1.1. Définition

Si la présence de cinq ligands autour d'un atome central permet d'attribuer à cet atome une structure pentacoordinée, il est possible cependant d'étendre cette définition. En effet, ce qui détermine la présence de ligands autour d'un atome c'est sa propension à s'entourer d'un certain nombre d'électrons qui, appariés sous forme de doublets électroniques, constituent des domaines spatiaux à forte densité électronique. Ces domaines peuvent permettre d'établir des interactions entre l'atome central et des atomes ou groupes d'atomes afin de constituer un ensemble moléculaire. Ces doublets électroniques proviendront soit de l'atome central ou du ligand, soit de la réunion d'un électron de l'atome central et d'un électron du ligand. La liaison covalente ainsi formée peut avoir un caractère plus ou moins ionique.

Il ressort de ces considérations que si la présence de 5 ligands autour d'un atome est une condition suffisante pour déterminer son caractère pentacoordiné, ce n'est pas une condition nécessaire. Une approche plus satisfaisante consiste à admettre que les atomes entourés de 10 électrons de valence (soit 5 doublets électroniques) sont penta-coordinés.

Cette généralisation peut entraîner des problèmes structuraux qui sont actuellement difficilement solubles faute de méthode physique capable de situer directement la position d'un doublet électronique. En effet si l'on admet qu'un ou plusieurs doublets électroniques non engagés dans une liaison peuvent contribuer à constituer une structure pentacoordinée, il est difficile de déterminer la géométrie de la structure correspondante. Par exemple, dans le cas d'un atome entouré de 4 ligands et d'un doublet électronique, si l'on adopte

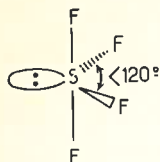


le concept de Gillespie et Nyholm (basé sur la répulsion électrostatique des paires électroniques libres ou engagées dans des liaisons (118, 119, 120), le doublet électronique sera localisé dans le plan équatorial de la bipyramide trigonale comme l'aurait été un 5<sup>e</sup> ligand. Par contre, si l'on adopte la conception de Musher (121) (molécules hypervalentes) il y a constitution d'un ensemble à 3 centres (l'atome central et 2 ligands) et 4 électrons suivant l'orbitale  $p_z$  de l'atome central; les autres électrons occupent alors l'orbitale  $s$  ou entrent dans des liaisons « équatoriales » à caractère  $p$ .

Le doublet libre de caractère  $s$  n'a pas dans ce modèle une orientation déterminée. Nous allons illustrer nos propos par le cas du tétrafluorure de soufre dont l'atome de soufre central a la structure électronique :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ .

### III.1.1.a. Concept de Gillespie et Nyholm (théorie V.S.E.P.R.)

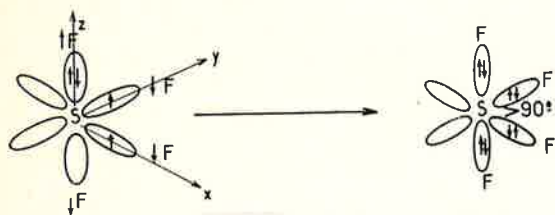
La répulsion électrostatique des doublets électroniques conduit  $SF_4$  à prendre une structure bipyramide trigonale, l'angle  $\overline{FSF}$  équatorial devant être inférieur à  $120^\circ$  (dans la théorie V.S.E.P.R. un doublet électronique non engagé est plus encombrant stériquement qu'un doublet engagé).



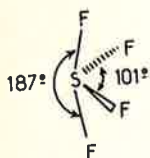
Remarque : L'hybridation  $sp_3d^2$  des orbitales atomiques du soufre conduit également à une structure bipyramide trigonale, le doublet électronique se situant dans une orbitale hybride équatoriale.

### III.1.1.b. Concept de Musher

Dans ce cas, on ne fait pas intervenir d'hybridation des orbitales atomiques. Les 10 électrons de liaison se répartissent ainsi : 2 électrons dans l'orbitale  $3s$  de symétrie sphérique, 2 électrons dans chacune des orbitales  $3p_x$  et  $3p_y$  et 4 électrons dans l'orbitale  $3p_z$  établissant une « liaison à 3 centres » entre le soufre et 2 atomes de fluor. L'angle entre les liaisons des 2 fluors « équatoriaux » étant dans ce modèle de  $90^\circ$ .



La structure réelle de  $SF_4$  déterminée par diffraction électronique (122) présente un angle  $\overline{FSF}$  « diéquatorial » de  $101^\circ$  et un angle  $\overline{FSF}$  « diaxial » de  $187^\circ$ .



Un certain nombre de résultats expérimentaux montrent que le concept Musher bien qu'étonnant du point de vue des théories classiques ne relève pas de spéculations purement théoriques.

Ainsi, la diffraction électronique est plutôt en faveur d'une paire d'électrons ne possédant pas d'orientation particulière (122). Par ailleurs, Shaw et coll. ont montré que dans les 3 molécules « pentacoordinées »  $ClF_3$ ,  $SF_4$  et  $PF_5$  il existe une inéquivalence énergétique entre les fluors « axiaux » et « équatoriaux »; cette différence plus importante pour  $ClF_3$  et  $SF_4$  que pour  $PF_5$  est en accord avec l'idée d'une liaison à 3 centres entre les fluors axiaux et l'atome central (123).

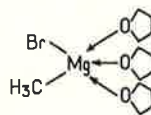
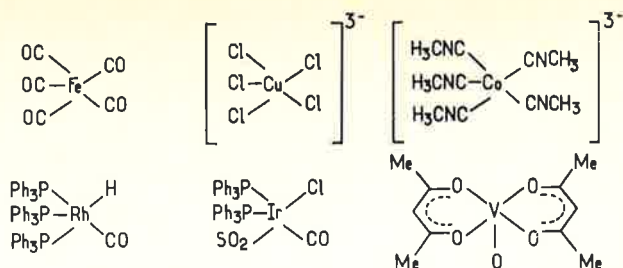
### III.1.2. Exemples de structure

#### comportant un atome central pentacoordiné

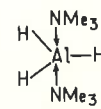
Il a été possible de caractériser au moins un dérivé pentacoordiné pour un grand nombre des éléments du tableau de la classification périodique. En effet, réservée tout d'abord aux éléments du groupe V (P, As, Sb) et à des complexes des métaux de transition, ce type de structure a pu être mis en évidence dans de nombreux composés, comme le montre les mises au point de Muetterties et Schunn (124) et de Wood (125).

Les quelques exemples que nous donnons ici ne prétendent donc pas être exhaustifs (119, 126).

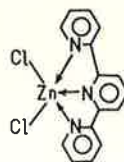
L'Actualité Chimique - Octobre 1975



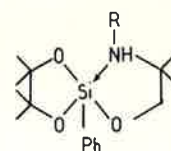
VALLINO 1970 (127)



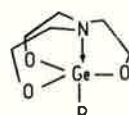
HEITSCH et COL 1963 (128)



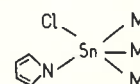
CORBRIDGE et COX 1956 (129)



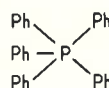
FRYE 1970 (130)



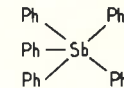
VORONKOV et col. 1968 (131)



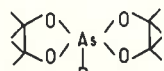
HULME 1963 (132)



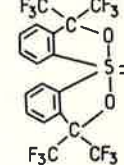
WITTIG et RIEBER 1949 (37) (133)



WHEATLEY 1964 (134)



GOLDWHITE 1970 (135)

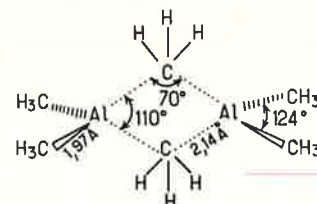


MARTIN et PEROZZI 1974 (136)

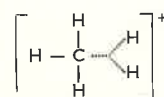


### III.1.3. Extension de la notion de pentacoordination

En faisant appel uniquement à la théorie de l'hybridation des orbitales atomiques, l'existence de composés pentacoordinés des éléments de la 2<sup>e</sup> période serait pratiquement interdite car nécessitant la participation des orbitales  $d$  d'énergie trop élevée. Par contre, des concepts non classiques (molécules hypervalentes, liaisons à défaut d'électrons), peuvent rendre compte de l'existence des composés du bore ou du carbone entourés de 5 ligands. Par exemple, le triméthylaluminium



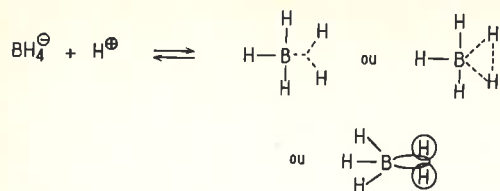
stable sous forme dimère possède 2 atomes de carbone pentacoordiné (137). L'ion  $CH_5^+$ , observé en spectroscopie de masse (138) serait un intermédiaire d'après Olah (139) dans la protonation des alcanes en milieu hyperacide.



Les liaisons à défaut d'électrons sont d'ailleurs bien connues dans la chimie des hydrides de bore : le pentahydride de bore est ainsi

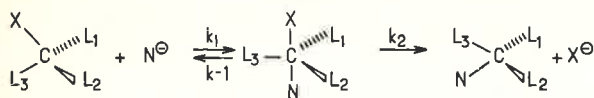


soélectronique de l'ion methonium (140)

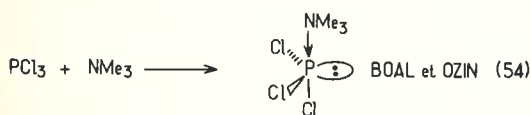


D'autres exemples de composés relativement stables du carbone

pentacoordiné sont connus :  $\text{C}^+\text{Cl}_5$  (141),  $\text{C}^+\text{Br}_5$  (142). Ces résultats ont conduit Gillespie et Ugi (143) à réenvisager le problème des réactions de  $\text{S}_{\text{N}}2$  et de  $\text{S}_{\text{N}}1$  sur le carbone. Il leur apparaît ainsi que l'on ne peut exclure dans ces réactions la possibilité d'existence d'un composé intermédiaire comportant un atome de carbone pentacoordiné.

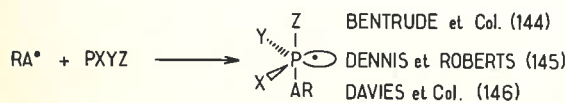


Si le composé d'addition entre le trichlorure de phosphore et la triméthylamine est connu depuis longtemps, sa structure ne s'explique qu'en faisant intervenir des notions non classiques où une paire électronique libre intervient.

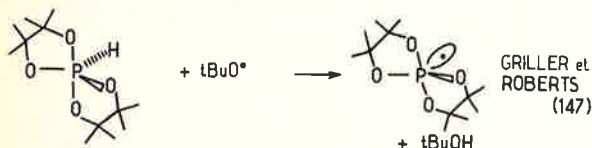


Les exemples que nous avons présentés jusqu'ici correspondent à des structures où les 10 électrons de valence sont appariés. Le concept de pentacoordination peut cependant se généraliser au cas des systèmes comportant 9 électrons de valence, comme dans le cas des radicaux phosphoranyles que l'on peut obtenir :

a. d'une part, par réaction d'un radical libre sur un dérivé trivalent du phosphore ce qui conduit par élévation de la coordinence à un radical libre phosphoré de structure pentacoordinée,



b. d'autre part, par arrachement de l'hydrogène lié au phosphore d'un tétraoxybisphosphorane à liaison P—H.

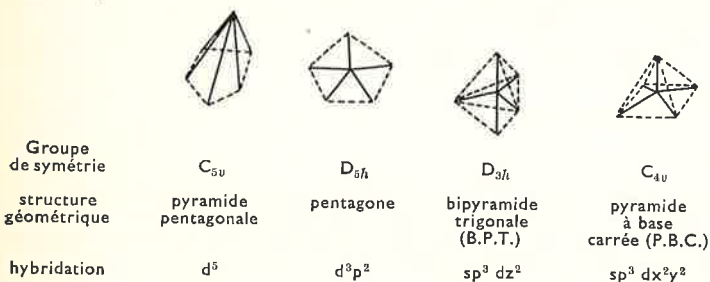


Ces radicaux phosphoranyles possèdent les mêmes propriétés que les autres composés pentacoordinés, notamment un squelette moléculaire non rigide.

### III.2. Stéréochimie statique

#### III.2.1. Structures des édifices pentacoordinés

En envisageant des structures résultant uniquement de différentes hybridations des orbitales atomiques, *s*, *p*, *d*, sans introduire de distorsions dues aux substituants, Kimball (148) a proposé comme structure géométrique des composés pentacoordinés les 4 polyèdres suivants :



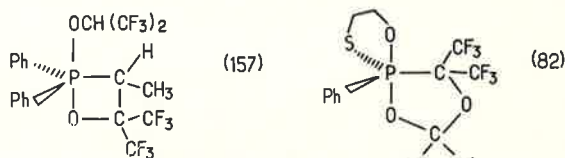
A ces 4 structures Gillespie (149) a suggéré d'ajouter la structure dite « coin tors » de symétrie  $C_s$  et qui correspond à une hybridation  $sp^3dxy$  de l'atome central



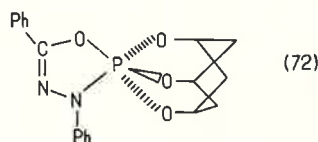
Si il est possible d'admettre aisément que le pentagone et la pyramide pentagonale sont des structures énergétiquement improbables, par contre, les 3 structures correspondant à une hybridation  $sp^3d$  sont d'énergie voisine rendant ainsi impossible la détermination *a priori* de la géométrie préférentielle d'un édifice pentacoordiné. Par exemple, la différence d'énergie calculée entre B.P.T. et P.B.C. est très faible (1,6 kcal. mole<sup>-1</sup> en faveur de la B.P.T. pour  $\text{PH}_5$  (150)). De nombreux calculs théoriques (M.O., L.C.A.O., S.C.F., C.N.D.O./2...), effectués sur des modèles dont l'atome de phosphore (V) est substitué par des fluors ou par des hydrogènes, tendent à prouver que la géométrie la plus favorable serait celle d'une B.P.T. Expérimentalement, la structure d'un certain nombre de phosphoranes acycliques ou monocycliques a pu être déterminée en phase gazeuse, liquide ou solide; la géométrie de ces composés est dans tous les cas voisine d'une B.P.T. idéale.

Composé	Structure	État physique	Méthode	Réf.	
$\text{P}(\text{Ph})_3$	B.P.T.	cristal.	RX	(151)	
$\text{PF}_5$	»	gaz	} diffraction électronique I.R., Raman	(122)	
$\text{PCl}_5$	»	»		diffraction électronique	(153)
$\text{Me}_2\text{PF}_3$	»	»	diffraction électronique	(122)	
$\text{FPCl}_4$	»	} liquide gaz	N.Q.R.	(154)	
$\text{CF}_2\text{PCl}_4$	»		I.R., Raman	(155)	
$\text{F}_2\text{PCl}_3$	»		»	} I.R., Raman	(152)
$\text{F}_3\text{PCl}_2$	»		»		
	»	cristal.	RX	(156)	

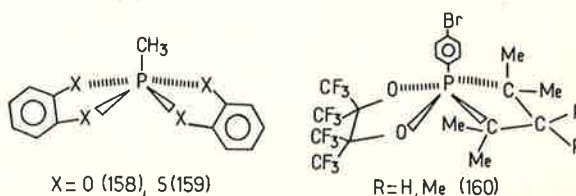
Par contre, dès que l'on envisage le cas des phosphoranes comportant soit un cycle à 4 atomes, soit plusieurs cycles, les contraintes stériques et d'électronégativité imposées sont telles, que la structure peut s'écarter notablement de la géométrie d'une B.P.T.



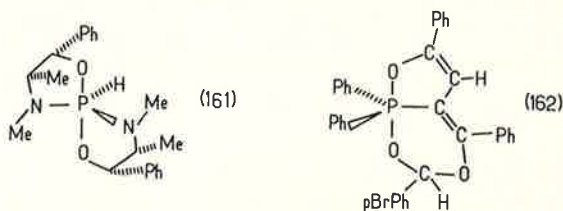
pour tendre vers le « coin tors »



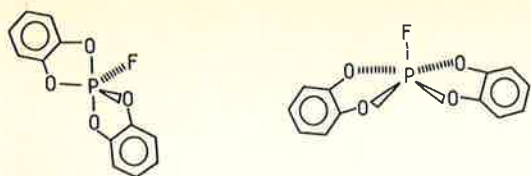
ou la P.B.C.



Cependant certaines structures bicycliques sont très proches d'une B.P.T. idéale



Il faut remarquer, en outre, que les structures établies par diffraction de RX infirment parfois les structures établies par d'autres méthodes physiques comme la R.M.N. Ceci est illustré par le composé suivant à qui il a été attribué une structure B.P.T. d'après les résultats de R.M.N. de  $^{19}\text{F}$  (163) et dont la structure à l'état solide établie par RX est proche d'une P.B.C. idéale (158). Sous réserve de l'interprétation correcte du point de vue structurale des constantes de couplage R.M.N., ce résultat tend donc à montrer que la structure

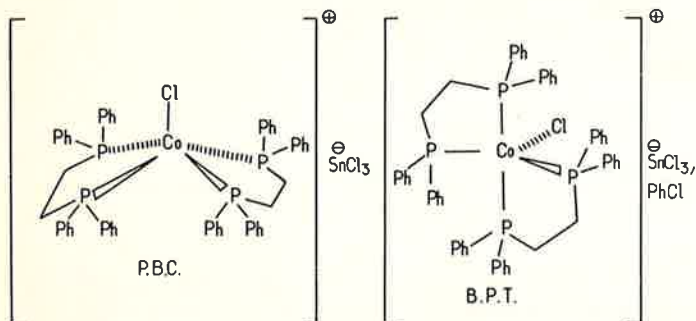


d'un phosphorane en solution ou cristallisé peut être différente, la simple association de la molécule de phosphorane avec les molécules de solvant pouvant favoriser une structure, du fait de la faible différence d'énergie entre B.P.T. et P.B.C. Ce dernier point peut être illustré par les exemples suivants :

a. A l'état cristallin, le pentaphénylphosphorane a une structure B.P.T. (151) tandis que le pentaphényl antimonate a une structure P.B.C. (134).



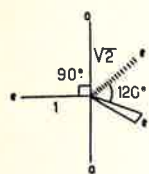
b. Le chloro bis[1,2-bisdiphényl-phosphino]éthane cobalt (II) trichlorostannate (II) existe cristallisé soit sous forme B.P.T. soit sous forme P.B.C. suivant les conditions de cristallisation (164).



Dans la suite de cette mise au point, nous admettrons comme l'ont fait la majorité des auteurs, que les phosphoranes ont une structure B.P.T. Cependant, nous préciserons, chaque fois que cela sera possible, le problème dans le cas de la P.B.C.

### III.2.2. Géométrie du polyèdre idéal B.P.T. (165)

La B.P.T. appartient au groupe de symétrie  $D_{3h}$  qui comporte comme éléments de symétrie un axe d'ordre 3, 3 axes d'ordre 2 et 4 plans de symétrie ( $C_3$ ,  $3C_2$ ,  $\sigma_h$ ,  $3\sigma_v$ ).



Il est impossible dans cette structure d'échanger une liaison axiale et une liaison équatoriale par une opération de symétrie.

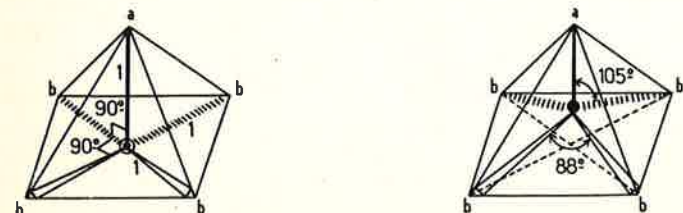
Ceci nous conduit à distinguer 2 types de liaisons :  
2 liaisons axiales formant entre elles un angle de  $180^\circ$ ,  
3 liaisons équatoriales formant entre elles un angle de  $120^\circ$  et situées dans un plan perpendiculaire à l'axe  $C_3$ .

En outre, les liaisons axiales sont  $\sqrt{2}$  fois plus longues qu'une liaison équatoriale dans une B.P.T. régulière.

Ceci se traduira expérimentalement par des propriétés différentes pour les liaisons axiales et équatoriales : constantes de force, constante de couplage, etc...

Remarque : Géométrie de la P.B.C. idéale

Elle appartient au groupe de symétrie  $C_{4v}$  qui comporte comme éléments de symétrie : 1 axe d'ordre 4 et 4 plans de symétrie ( $C_4$ ;  $2\sigma_v$ ;  $2\sigma'_v$ ).



A partir du polyèdre P.B.C. régulier, on peut déterminer une infinité de structure suivant la position de l'atome central sur la hauteur de la pyramide.

Dans tous les cas, on distingue 2 types de liaisons :

1 liaison axiale colinéaire à l'axe  $C_4$ .

4 liaisons de base qui se déduisent les unes des autres par rotation autour de l'axe  $C_4$ .

Si l'atome de phosphore est situé dans le plan de base, les 4 liaisons basales sont coplanaires, perpendiculaires à la liaison axiale et forment entre elle un angle de  $90^\circ$ .

Expérimentalement, il est prouvé que l'atome central n'est pas situé dans le plan de base, la structure optimum correspondant à un angle de  $88^\circ$  entre 2 liaisons basales et un angle de  $105^\circ$  entre une liaison axiale et une liaison basale (150, 166).

Dans ce modèle la liaison axiale est plus courte que les liaisons de base.

### III.2.3. Dénombrement des structures isomères

dans la B.P.T. et la P.B.C.

Chaque arrangement des substituants autour de l'atome de phosphore central détermine un stéréoisomère\*.

Le passage d'un isomère à un autre résulte formellement d'une permutation des positions du polyèdre.

La détermination du nombre total d'isomères dans les structures polyédriques a été envisagée dès 1937 par Polya (171). Ces travaux se traduisent par un théorème permettant de rationaliser la classification des isomères permutationnels de composés dont le squelette moléculaire correspond à diverses structures géométriques (172, 173).

Le principe du raisonnement est le suivant :

Le nombre d'arrangement de  $n$  éléments d'un ensemble de  $n$  éléments est donné par l'analyse combinatoire

$$A_n^n = n!$$

Donc un atome central de structure polyédrique quelconque sans éléments de symétrie, possédant  $n$  ligands, pourra exister sous  $n!$  formes isomères. La présence d'éléments de symétrie dans le polyèdre permettra de ne pas distinguer 2 isomères permutationnels se déduisant l'un de l'autre par une opération de symétrie. Soit  $hr$  l'ordre du sous-groupe de symétrie du polyèdre considéré, le nombre d'isomères permutationnels. I sera donné par la relation

$$I = \frac{n!}{hr}$$

L'application au cas des 2 structures pentacoordinées qui nous concernent conduit à :  $n! = 5! = 120$ .

B.P.T. Groupe de symétrie  $D_{3h}$   $h_r = 6$  ( $E$ ;  $C_3$ ;  $C_2$ ;  $3C_2$ ) :

$$I = \frac{120}{6} = 20.$$

P.B.C. Groupe de symétrie  $C_{4v}$   $h_r = 4$  ( $E$ ;  $C_4$ ;  $C_2$ ;  $C_2'$ ) :

$$I = \frac{120}{4} = 30.$$

Pour un composé donné dont l'atome central est entouré de 5 ligands distincts, le nombre d'isomères permutationnels est de 20 dans le cas d'une structure B.P.T. et de 30 dans le cas d'une P.B.C.

Remarque : Structure tétraédrique de symétrie  $Td$   $h_r = 12$  ( $E$ ;  $4C_3$ ;  $4C_2$ ) :

$$I = \frac{4!}{12} = 2.$$

### III.2.4. Chiralité de la B.P.T.

Une structure bipyramide trigonale dans laquelle l'atome central est entouré de 5 substituants différents ne possède ni plan, ni centre, ni axe de symétrie : elle est chirale.

Les 20 isomères permutationnels vont se répartir en 10 couples d'énantiomères.

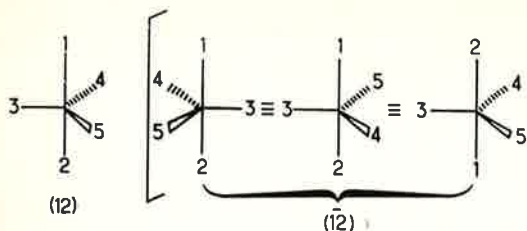
Remarque : D'après la notation utilisée par Mislow (174) et Gielen (175) \*\* un isomère est déterminé par la paire de substituant occupant les 2 sites axiaux de la B.P.T. (déterminant aussi les 10 couples d'énantiomères) et par la séquence des 3 substituants occupant les sites équatoriaux (pour distinguer chaque antipode) : après indexation des substituants de 1 à 5 selon la règle de Cahn, Ingold et Prelog (176) on regarde le plan équatorial depuis le substituant du plus petit indice; si la séquence croissante des substituants équatoriaux suit le sens des aiguilles d'une montre, l'isomère est désigné par le couple d'indice des substituants axiaux, si la séquence est inverse l'isomère image du précédent, est désigné par le même couple d'indice surmonté d'une barre.

\* Ces différents stéréoisomères peuvent s'interconvertir plus ou moins facilement en fonction des contraintes stériques et d'électro-négativité. Ceci pose un problème de nomenclature, dans la mesure où au terme isomères, on associe la notion de configuration, arrangement « rigide » d'atomes. Du fait que l'arrangement des atomes varie continuellement au cours du temps, les termes conformation et conformères sembleraient plus appropriés. Pour résoudre ce problème de langage plusieurs noms ont été proposés pour désigner ce type d'isomères : topomères (167), isomères polytopes (168), isomères permutationnels (169), isomères polyédriques (170).

\*\* D'autres notations ont été utilisées par Ramirez et coll. (176, 177), Gorenstein et Westheimer (179); voir la référence (180) qui établit la correspondance entre ces différentes notations.



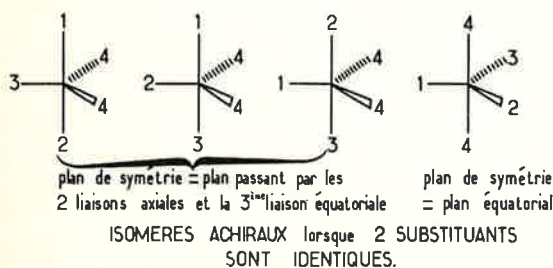
Exemple : Les isomères (12) et  $\overline{(12)}$  sont images l'un de l'autre, ils disposent du même couple de substituants axiaux, mais la séquence des substituants équatoriaux n'est pas la même.



Pour passer d'un isomère à son inverse, il est nécessaire de permuter soit les 2 substituants axiaux, soit 2 des substituants équatoriaux. D'une manière analogue, on déterminera les 9 autres couples d'énantiomères (13)-(13); (14)-(14); (15)-(15); (23)-(23); (24)-(24); (25)-(25); (34)-(34); (35)-(35); (45)-(45).

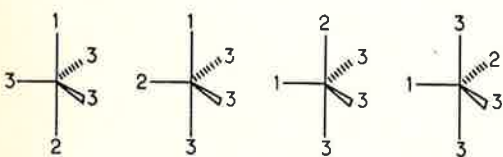
Dans le cas où 2 substituants sont identiques, le nombre d'isomères permutacionnels est ramené à 10 : 3 couples d'énantiomères et 4 isomères achiraux (la condition nécessaire pour qu'il existe un plan de symétrie dans le B.P.T. est que ces 2 substituants occupent 2 sites identiques).

Exemple :  $5 \equiv 4$

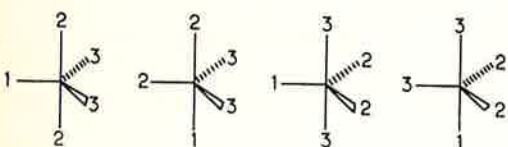


Si 3 substituants sont identiques, il n'existe plus que 4 isomères achiraux.

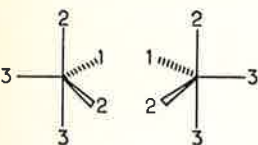
Exemple :  $3 \equiv 4 \equiv 5$



Enfin, la présence de 2 couples de substituants identiques ( $2 \equiv 4$  et  $3 \equiv 5$ ) n'autorise plus l'existence que de 6 isomères permutacionnels : 4 isomères achiraux



et 1 couple d'énantiomères



### III.2.5. Introduction de contraintes dans la B.P.T.

En pratique, les isomères théoriquement possibles (20 dans le cas où les 5 substituants sont distincts) n'ont pas tous la même stabilité, certains isomères subissant des contraintes plus importantes que d'autres.

#### III.2.5.a. Contrainte d'électronégativité

des liaisons axiales sont plus longues, donc plus faibles que les liaisons équatoriales (181).

Cette observation provient aussi bien des données spectrales que les considérations théoriques :

a. Les 3 liaisons équatoriales sont de caractère  $sp_2$ , alors que les 2 liaisons axiales ont un caractère  $pd$ , ce qui leur confère une énergie plus faible (181).

b. La répulsion électrostatique des paires électroniques rend également compte de ce phénomène (118, 119).

Ceci a pour conséquence que les 3 liaisons équatoriales ont un fort caractère  $s$  et une faible densité électronique, tandis que les 2 liaisons axiales de caractère  $p-d$  sont plus directionnelles et présentent donc une forte densité électronique plus facilement acceptable par des atomes électronégatifs.

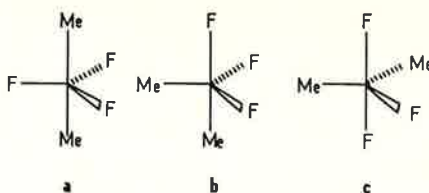
Cette conclusion est conforme à la règle de Bent « Le maximum de caractère  $s$  d'une orbitale hybride est dirigé vers les substituants électropositifs et inversement le maximum de caractère  $p$  (forte densité électronique) est dirigé préférentiellement vers les ligands électronégatifs » (182).

Nous pouvons donc formuler la règle dite « d'électronégativité » qui a été vérifiée empiriquement par Muetterties, Mahler et Schmutzler (183) à partir de l'étude de phosphoranes fluorés et qui est confirmée par différentes approches théoriques : hybridation des orbitales atomiques (182), orbitales moléculaires (184, 185), répulsions électrostatiques (118, 119), L.C.A.O.-M.O. (186), C.N.D.O./2 (169), L.C.A.O.-M.O.-S.C.F. (11), ... :

a. Les substituants les plus électronégatifs, entourant un atome de phosphore (V) se placeront préférentiellement dans les sites axiaux de la B.P.T.

b. Corrélativement, le nombre d'isomères permutacionnels stables (de plus basse énergie) se trouvera réduit.

Exemple :  $Me_2PF_3$  peut exister sous les 3 structures suivantes :



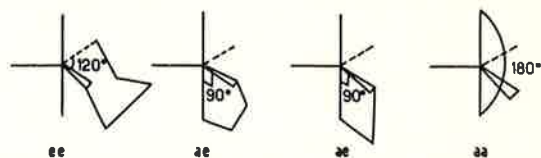
Expérimentalement, seul l'isomère c où les contraintes sont minimisées sera observé.

Remarques :

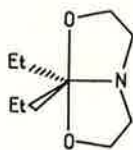
1. Dans le cas d'une structure P.B.C., les atomes électronégatifs devraient occuper préférentiellement les sites de bases (150, 187).
2. Outre l'électronégativité de l'atome, il faut tenir compte pour placer un atome dans un site axial (apical) des interactions entre cet atome et les substituants équatoriaux. Ceci conduit à la notion d'affinité d'un substituant pour un site axial ou « apicophilicité » (169). Expérimentalement, des échelles d'apicophilicité valables dans une structure déterminée ont été proposées (188).

#### III.2.5.b. Contraintes stériques

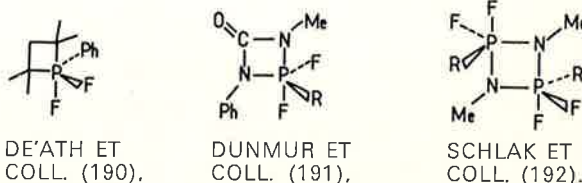
Si les cycles à 6 atomes occupent préférentiellement une position diéquatoriale (169, 178), par contre les cycles à 4 et 5 atomes occuperont, en l'absence d'autres contraintes, une position axiale-équatoriale (a.e.).



De tels cycles ne pourront occuper une position diaxiale (aa). Cependant, il existe quelques exemples de structure où un ligand trifonctionnel occupe les 2 sites axiaux et 1 site équatorial (189).



III.2.5.c. Compétition entre contraintes d'électronégativité et stérique : Il semble que la contrainte stérique soit prépondérante dans la majorité des cas.

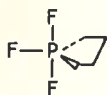


Cependant, Doak et Schmutzler, d'après des résultats de R.M.N. de  $^{19}F$ , ont montré que la contrainte stérique ne l'emportait pas toujours (163).





Ce qui est en accord avec les résultats de Muetterties et coll. (183).



Il semble de plus en plus vraisemblable maintenant que la structure de ces phosphoranes s'éloigne très sensiblement de la B.P.T. idéale de manière à minimiser l'ensemble des contraintes de l'édifice.

#### III.2.5.d. Facteur « orbitaire »

D'autres facteurs interviennent dans la stabilisation de la structure pentacoordinée, notamment un facteur « orbitaire », décelé par Ramirez et Ugi (169, 193) et qui est comparable à l'effet symbiotique de la théorie H.S.A.B. de Pearson (194, 195). Toutes les contraintes étant égales par ailleurs, une B.P.T. sera plus stable lorsque les atomes occupant des sites de même nature seront identiques.

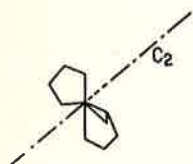


l'effet étant plus important lorsque ce sont les 3 sites équatoriaux qui sont concernés.

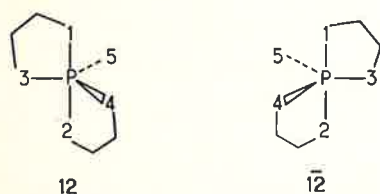


#### III.2.5.e. Cas des spirophosphoranes

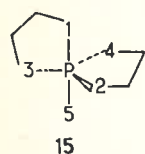
La présence de 2 cycles à 5 atomes liés à un atome de phosphore (V) fait que le nombre d'isomères stables est, dans le cas général de 8 (4 couples d'énantiomères). Le squelette « spirononane » correspondant, de symétrie  $C_2$  est chiral par définition (165).



Remarque : L'utilisation de chélate d'euprium optiquement actif a permis de différencier en R.M.N. les 2 structures inverses d'un spirophosphorane (196).



Les structures dans lesquelles un cycle occupe une position diéquatoriale ne sont pas stables normalement.

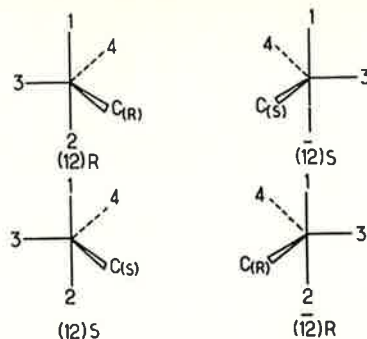


#### III.2.6. Cas où la molécule possède un centre d'asymétrie autre que le phosphore

Si la molécule de phosphorane possède un atome de carbone comme 2° centre d'asymétrie, le nombre de stéréoisomères passe alors de 20 à 40, chaque configuration de la B.P.T. conduisant à 2 diastéréoisomères.

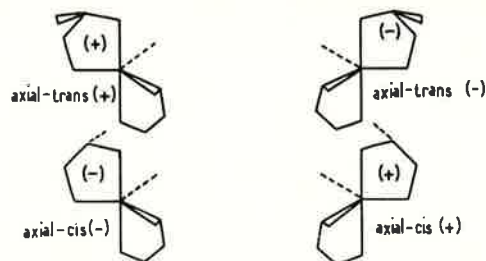
Exemple : A partir de l'isomère (12), suivant la configuration R ou S de l'atome de carbone, on obtiendra les 2 diastéréoisomères (12) R

et (12) S dont les énantiomères pourront être obtenus à partir de l'isomère (12) :

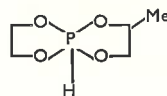


Dans le cas où le carbone asymétrique est porté par un cycle, comme dans les spirophosphoranes, dérivant des glycols ou des amino-alcools monosubstitués au carbone, il existe une isomérisie *cis-trans* (ou *endo-exo*) entre le substituant extracyclique lié au phosphore et les substituants du carbone asymétrique.

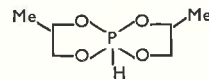
Exemple :



On définira d'une manière analogue 4 stéréoisomères « équatorial *cis* ou *trans* ». Par exemple, le tétraoxybisphosphorane à liaison PH, comportant un cycle dérivant du propanediol-1,2 racémique et un cycle dérivant de l'éthylène glycol pourra donc exister sous 8 formes stéréoisomères stables constitués de 4 couples racémiques diastéréoisomères.



Alors que le composé ont les 2 cycles dérivent du propanediol-1,2 pourra exister sous 32 formes stéréoisomères stables (170).



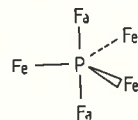
La structure des phosphoranes, comme celle des molécules pentacoordinées en général, n'étant pas rigide, nous allons voir que ces différents isomères permutacionnels peuvent s'interconvertir par changement de configuration de l'atome de phosphore, diminuant ainsi le nombre d'entités décelables par les méthodes physicochimiques.

### III.3. Stéréochimie dynamique

#### III.3.1. Exposé du problème

L'étude structurale du pentafluorure de phosphore tant en diffraction électronique (122) qu'en I.R. (152) montre que ce phosphorane possède une structure B.P.T.

Son spectre R.M.N. de  $^{19}\text{F}$  ne présente qu'un doublet correspondant au couplage P—F (Gutowsky et Hoffmann (197)) alors qu'en raison de l'inéquivalence des liaisons axiales et équatoriales, le signal de  $^{19}\text{F}$  aurait dû être constitué par un triplet (Fa) et un quadruplet (Fa) dans le rapport 3/2, chacun de ces signaux devant être dédoublé par couplage avec le phosphore.



En spectroscopie I.R., les 2 types de liaisons sont par contre observés (152). De ces résultats, il a été déduit qu'il devait exister un processus \* intramoléculaire (198) avec éventuellement parti-

\* Plusieurs noms sont utilisés pour désigner ce processus : isomérisation polyhédrique ou permutacionnelle, flexibilité de structure non rigide, stéréoisomérisation, topomérisation, stéréomutation. Le terme pseudo-rotation doit être utilisé seulement pour désigner le mécanisme de Berry (198) : pseudorotation selon Berry (P.R.B.).

cupation d'un mécanisme intermoléculaire (199, 200) permettant l'échange des ligands entre les sites axiaux et équatoriaux, la vitesse de cet échange devant permettre de ne distinguer qu'un « site moyen » à l'aide d'une spectroscopie de résonance (inversion de spins), mais permettant de distinguer les 2 types de liaisons à l'aide d'une spectroscopie optique (sauts électroniques) (voir principe de Franck Condon (201)).

Remarque : Des phénomènes analogues peuvent être observés dans les édifices moléculaires où l'atome central est un métal pentacoordiné (202).

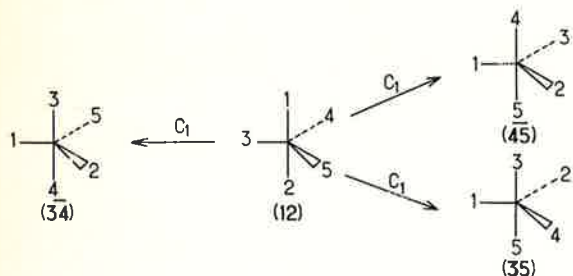
### III.3.2. Permutations. Classes de réarrangement dans la B.P.T.

D'un point de vue formel, l'échange entre sites axiaux et équatoriaux dans la B.P.T. peut résulter de plusieurs types de permutation. Le dénombrement de toutes les permutations possibles et leur classement a fait l'objet de nombreux travaux empiriques (Muettterties (168, 203)), semi-empiriques (Gielen et Van Laetem (204), Musher (205)) et théoriques (Hasselbarth et Ruch (206), Klemperer (207)). Ces auteurs sont d'accord pour rassembler toutes les permutations possibles en 6 classes; les permutations d'une même classe étant

Classe	Nombre d'isomères obtenus par les permutations de cette classe	Permutations
$C_0$	1	Identité; $(eee)$ ; $(aa)$ $(ee)$
$C_1$	3	$(ea\ ea)$ ; $(ae)$ $(aee)$
$C_2$	6	$(aee)$ ; $(aae)$ ; $(ae)$ $(ee)$ ; $(aaaa)$
$C_3$	6	$(ae)$ ; $(eeea)$ ; $(eeaa)$ ; $(ee)$ $(aae)$
$C_4$	3	$(ae)$ $(ae)$ ; $(aeae)$
$C_5$	1	$(aa)$ ; $(ee)$ ; $(aa)$ $(eee)$

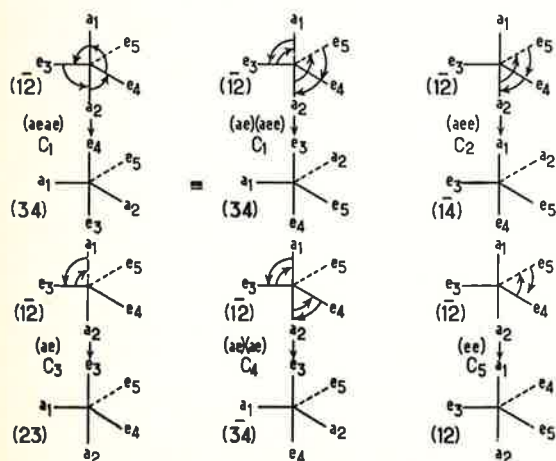
formellement équivalentes, c'est-à-dire qu'à partir d'un isomère déterminé, il n'est possible d'atteindre, en utilisant une classe donnée de permutations, que certains isomères et ceci quelle que soit la permutation utilisée dans la classe considérée.

Par exemple, à partir de l'isomère (12) une permutation de la classe  $C_1$  ne pourra permettre d'atteindre, suivant les liaisons impliquées, que les 3 isomères (34), (45) et (35) et ceci quelle que soit la permutation utilisée  $(aeae)$  ou  $(aee)$   $(ae)$ .



Les permutations de la classe  $C_5$  ne permettent par contre le passage que d'un isomère à son énantiomère, tandis que celles de la classe  $C_0$  transforment un isomère en lui-même.

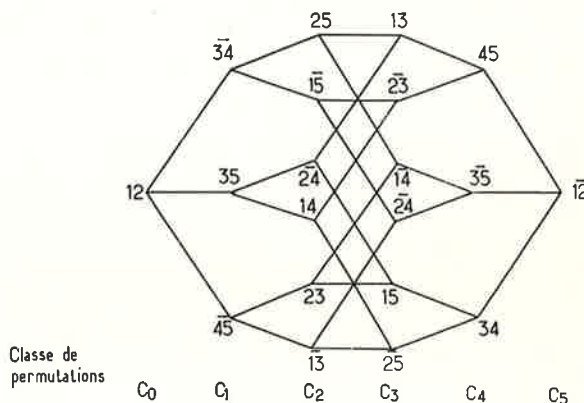
L'ordre des lettres entre parenthèses désigne le sens de la permutation : par exemple,  $(ea\ ea)$  signifie qu'un substituant équatorial vient prendre la place d'un substituant axial, lui-même prenant la place d'un 2<sup>e</sup> substituant équatorial, ce dernier passant dans le 2<sup>e</sup> site axial, le substituant



Exemples de permutations

occupant ce site passant dans le site du 1<sup>er</sup> substituant équatorial; un substituant équatorial n'intervient donc pas dans cette permutation. A partir d'un isomère donné, il est possible d'attendre les 19 autres isomères en lui appliquant des permutations appartenant aux 5 classes possibles. Si l'on applique à l'isomère (12) successivement des permutations de la classe  $C_1$ , on obtiendra les 3 isomères (34), (35) et (45), puis des permutations de la classe  $C_2$  on obtiendra les 6 isomères (25), (15), (24), (14), (23) et (13), etc...

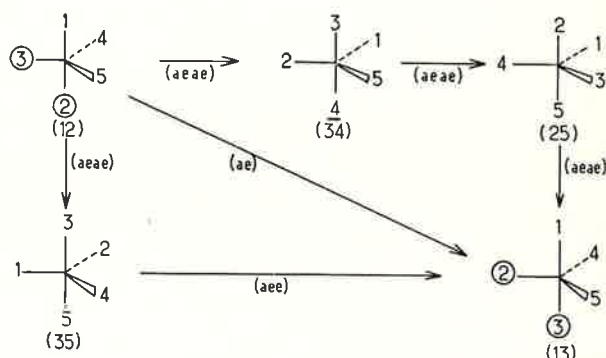
Ce résultat est présenté dans le graphique suivant qui est proposé par Brocas. (208)



Graphique indiquant les isomères obtenus en appliquant les différentes classes de permutations à l'isomère (12)

Remarquons enfin que les permutations d'une classe peuvent toujours résulter de la combinaison judicieuse de permutations d'autres classes. Exemple : Une permutation de la classe  $C_3$  peut résulter de 3 permutations de la classe  $C_1$ , ou d'une permutation de la classe  $C_1$  et d'une permutation de la classe  $C_2$

$$(ae\ ae) + (ae\ ae) + (ae\ ae) = (ae) = (aeae) + (aee).$$



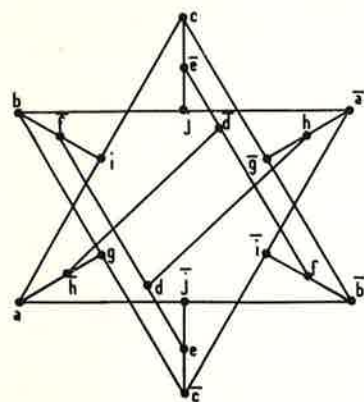
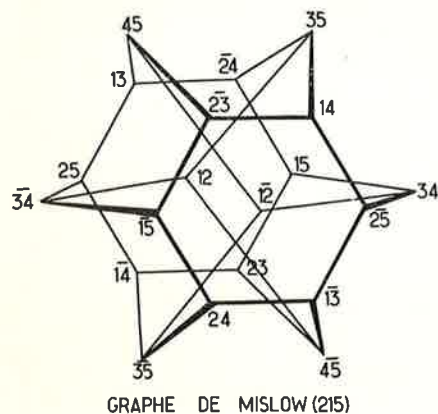
Nous n'avons pas envisagé jusqu'ici de mécanisme responsable de ces permutations de liaisons. Les considérations que nous avons exposées dans ce paragraphe sont purement formelles et s'appliquent à tous les édifices pentacoordinés de structure B.P.T. que l'atome central soit un atome de phosphore, un autre métalloïde ou un métal (202, 209). En outre des raisonnements analogues ont été proposés pour la structure tétrahédrique (206), pour la P.B.C. (206, 211) et pour les structures hexacoordinées octaédriques ou prismatiques (206, 210, 211, 212).

### III.3.3. Représentation topologique des isomères et des réarrangements possibles

Le problème dans sa généralité devient donc extrêmement complexe, à côté des 20 isomères possibles, nous devons tenir compte en effet des 30 possibilités de permutation appartenant à la classe  $C_1$  (chaque isomère peut donner 3 nouveaux isomères soit 60 possibilités d'interconversion à diviser par 2, chaque interconversion étant commune à la structure initiale et à la structure finale), des 60 possibilités pour les classes  $C_2$  et  $C_3$ , 30 pour la classe  $C_4$  et 10 seulement pour la classe  $C_5$ . L'analyse du problème devient quasiment insoluble pris dans son ensemble. Ceci a conduit un certain nombre d'auteurs à proposer des représentations graphiques montrant les relations possibles entre isomères pour une classe donnée de permutations : Ramirez et Lauterbur (177), Dunitz et Prelog (213), Gielen et Nasielski (214), Mislow et coll. (215), Cram et coll. (216). Ces représentations se déduisent de la théorie des graphes développée en chimie notamment par Balaban (217, 218, 219). Bien que chaque auteur utilise une structure géométrique personnelle, tous ces graphiques sont homologues et ils sont construits suivant les mêmes principes. Nous allons illustrer notre propos par le graphique de Ramirez et Lauterbur et par celui de Mislow dans le cas des permutations de la classe  $C_1$ . Nous préciserons que les isomères correspondent aux sommets

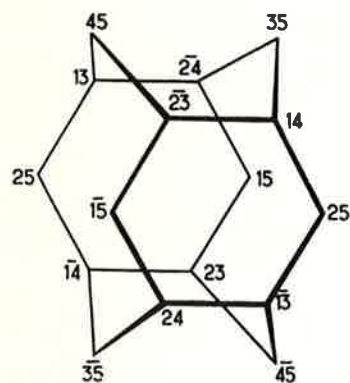


de ces figures tandis que les arêtes symbolisent les possibilités de réarrangements suivant des permutations de classe  $C_1$ . Nous remarquerons également que chaque sommet est le point de rencontre de 3 arêtes, en effet, un isomère peut, par une permutation de la classe  $C_1$ , donner 3 autres isomères.



Lorsque des contraintes apparaissent dans la structure B.P.T., le nombre d'isomères ainsi que le nombre de réarrangement va décroître. Un cycle à 5 atomes ne pourra jamais se placer en position diaxiale et ne sera pas stable en position diéquatoriale. En conséquence, les sommets du graphe correspondant à un isomère dont le cycle occuperait une position diaxiale disparaissent ainsi que les arêtes qui y conduisent. On aboutit ainsi par exemple dans le cas des spirophosphoranes à un graphe simplifié :

Exemple du graphe de Mislow (170) dans le cas où l'on désigne les extrémités des cycles par les indices 1-2 et 3-4 : les isomères (12), (12), (34) et (34) sont géométriquement interdits et tous les isomères comportant le ligand 5 extracyclique en position axiale sont instables.



Outre cette représentation graphique, il a été proposé par Gielen et coll. (220) une représentation matricielle qui permet de tenir compte à la fois des 6 classes de permutations et des 20 isomères. Cette représentation présente l'avantage de pouvoir être étendue aisément aux structures hexacoordinées.

### III.3.4. Mécanismes de permutations des ligands dans une structure pentacoordinée

Nous n'avons fait jusqu'ici aucune hypothèse sur la nature des processus qui pourraient rendre compte de la permutation des liaisons dans un édifice pentacoordiné. Un certain nombre de mécanismes ont été proposés. Nous pouvons les rassembler en 2 catégories : a. les processus réguliers qui procèdent sans rupture de liaison

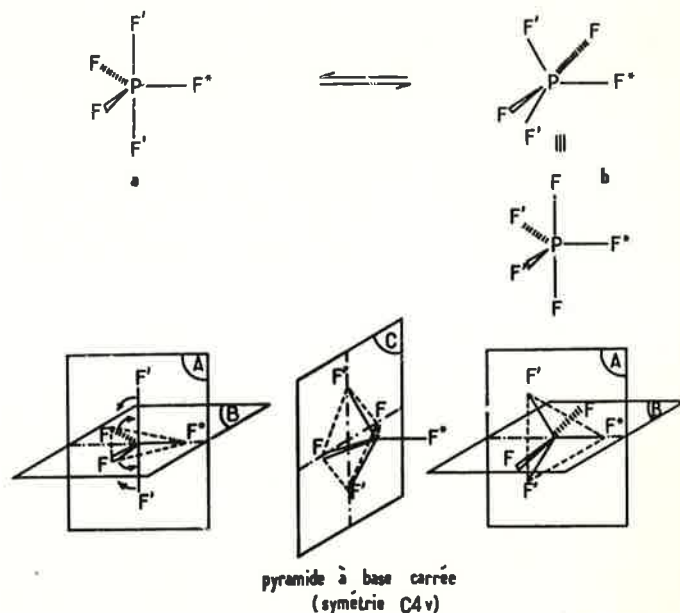
par simple déformation du squelette moléculaire en conservant à l'atome central son caractère pentacoordiné ; b. les processus irréguliers dans lesquels l'atome central voit son degré de coordinence varier par formation ou rupture de liaisons.

#### III.3.4.A. Mécanismes réguliers

Ces mécanismes reposent sur les faibles différences d'énergie existant entre les 3 structures pentacoordinées correspondant aux hybridations  $sp^3d$  : B.P.T., P.B.C. et coin tors.

##### a. Pseudorotation selon Berry (P.R.B.)

Ce mécanisme, avant même que le dénombrement des permutations formelles soit envisagé, a été proposé par Berry (198) pour interpréter le spectre de R.M.N. de  $^{19}\text{F}$  du pentafluorure de phosphore. L'équivalence magnétique des fluors axiaux et équatoriaux résulte d'un équilibre rapide entre les isomères a et b, cet équilibre correspondant au passage de 2 atomes occupant des sites équatoriaux dans les sites axiaux et inversement au passage des 2 atomes axiaux dans les 2 sites équatoriaux libérés. Il correspond donc à une permutation de type (aeae) (classe  $C_1$ ).



Le mécanisme de cet équilibre consiste simultanément à l'expansion dans le plan B de l'angle  $\text{FPF}$  diéquatorial de  $120^\circ$  à  $180^\circ$  et à la contraction de  $180^\circ$  à  $120^\circ$  de l'angle  $\text{F}^*\text{PF}^*$ , dans le plan A perpendiculaire au plan B et passant par la 3<sup>e</sup> liaison équatoriale  $\text{P}-\text{F}^*$ ; cette dernière n'est pas affectée par ce mécanisme. Cette 3<sup>e</sup> liaison est appelée le pivot.

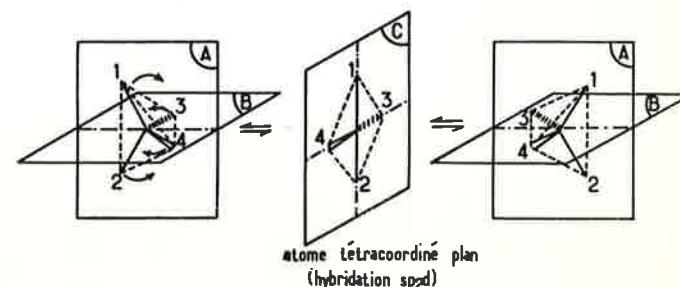
Les 4 atomes de fluor sont ainsi coplanaires (plan C) dans l'état intermédiaire qui est de structure pyramide à base carrée (P.B.C.). La P.R.B. conduit donc simultanément à l'échange de 2 paires de substituant et à la rétention du 5<sup>e</sup> substituant en position équatoriale. L'ancienne et la nouvelle B.P.T. diffèrent dans l'espace par une rotation autour de l'axe  $\text{P}-\text{F}^*$  (pivot) sans qu'il y ait rotation interne d'une partie de la molécule par rapport à une autre.

Ce mécanisme correspond à une déformation du squelette de la B.P.T. par variation des angles de liaison.

Dans le cas général, chacune des 3 liaisons équatoriales peut être le pivot; à partir d'un isomère trois processus sont donc possibles permettant de passer à 3 isomères distincts.

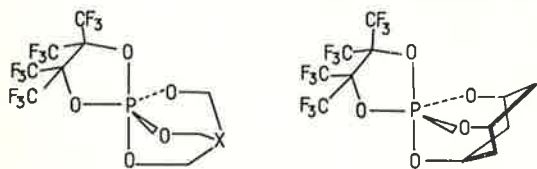
A condition de ne pas conserver le même pivot, 2 P.R.B. successives conduisent globalement à une permutation de la classe  $C_2$ , 3 P.R.B. à la classe  $C_3$ , etc...

Remarque : Un mécanisme analogue peut être appliqué à la structure tétraédrique. Il pourrait rendre compte éventuellement de l'inversion de configuration d'un atome tétraacoordiné sans rupture de liaison, par simple variation des angles de liaison, l'état intermédiaire ayant une structure « plan carré ».



b. Rotation en tourniquet (R.T.)

Ce mécanisme a été proposé par Ramirez et Ugi (169, 178, 180, 221, 222, 223) pour rendre compte des phénomènes de stéréomutation observés dans des phosphoranes comportant une structure « cage ».



X=C-CH<sub>3</sub>, P

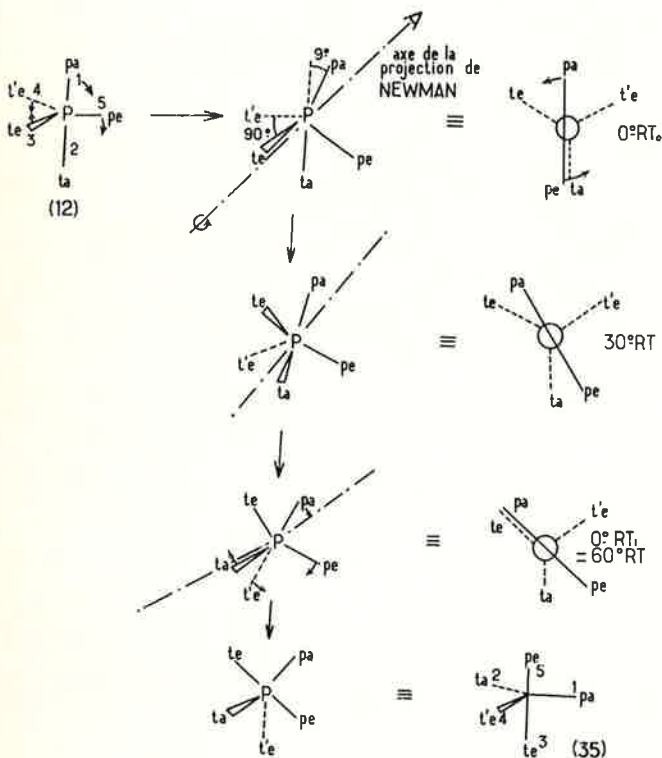
Il consiste en la rotation, par rapport à l'atome central du squelette, de 2 liaisons (1 axiale et 1 équatoriale qui constitue « la paire ») par rapport aux 3 autres liaisons : « le trio ». Il est possible de le décomposer de la façon suivante :

compression de 120° à 90° de l'angle  $\widehat{t'ePt'e}$  des 2 liaisons équatoriales du trio,

basculement de 9° de la paire (pepa) vers le substituant ta en restant dans le plan défini par les liaisons axiales ta et pa et le substituant équatorial pe.

On atteint ainsi un arrangement éclipsé appelé 0° R.T., la paire et le trio n'ayant pas encore commencé à pivoter l'une par rapport à l'autre.

Rotation de la paire et du trio en sens inverse. La barrière énergétique du processus étant atteinte lorsque la paire et le trio ont pivoté l'une par rapport à l'autre de 30° (30° R.T.). Le processus est achevé lorsque la rotation relative de la paire par rapport au trio est de 60°. On atteint ainsi un nouvel état éclipsé 0° R.T.<sub>1</sub> = 60° R.T. Le basculement de 9° de la paire et l'ouverture de 90° à 120° de l'angle  $\widehat{taPt'e}$  donne une nouvelle B.P.T. qui se déduit de la B.P.T. de départ par une permutation (ae) (aee) de la classe C<sub>1</sub>.



L'isomère final est le même que celui qui aurait été obtenu par une pseudorotation selon Berry ; les 2 mécanismes correspondent en effet à des permutations de la classe C<sub>1</sub>.

La P.R.B. procède par variation des angles de liaison, l'état intermédiaire étant de structure P.B.C.

La R.T. procède par rotation d'une partie de la molécule par rapport à une autre, l'état intermédiaire étant une structure proche du « coin tors ».

Remarque : Si l'isomère obtenu après 60° de rotation n'est pas stable, la rotation de la paire par rapport au trio peut se poursuivre par une nouvelle rotation de 60° (rotation globale de 120°) : 0° R.T.<sub>2</sub> = 60°, R.T.<sub>1</sub> = 120° R.T., qui conduit à une permutation de type (aee) (classe C<sub>2</sub>), et même par une rotation supplémentaire de 60° (rotation globale 180°) : 0° R.T.<sub>3</sub> qui conduit à une permutation de type (ae) (classe C<sub>3</sub>).

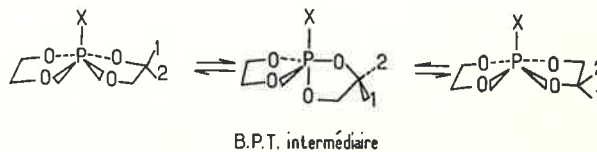
Les auteurs ont proposé également, au stade 0° R.T., la possibilité d'échange entre les ligands de la paire et du trio ; ce processus est appelé le « switch ».

c. Mécanisme de Holmes

La P.R.B. et la R.T. partent de l'hypothèse que l'édifice pentacoordiné a une structure B.P.T. Si l'on admet avec Holmes que la structure de certains phosphoranes est proche de la P.B.C., il faut envisager un mécanisme susceptible de rendre compte de l'interconversion entre isomères.

Ceci a conduit Holmes à proposer un mécanisme de réarrangement interne inverse de celui de Berry (158). A partir d'une structure P.B.C. le passage à un autre isomère P.B.C. se fait par l'intermédiaire d'une B.P.T.

Exemple :



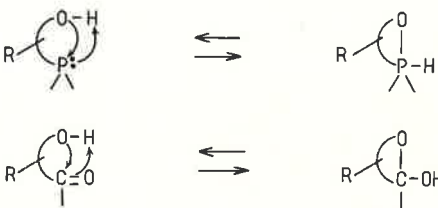
B.P.T. intermédiaire

III,3,4,B. Mécanismes irréguliers

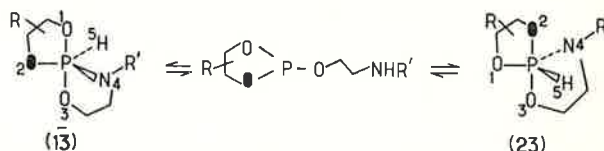
Un processus régulier est certes une façon élégante d'expliquer le phénomène de stéréomutation. Cependant, il ne faut pas négliger le fait qu'en chimie du phosphore, les liaisons se créent et se rompent aisément, et qu'ainsi l'atome de phosphore peut adopter des degrés de coordination variés. Il est donc possible d'envisager des processus irréguliers, c'est-à-dire faisant intervenir des ruptures et des formations de liaison, ce qui entraîne l'existence d'états intermédiaires où le phosphore est dans un degré de coordination différent de 5.

a. Coordination 3

La tautomérie chaîne  $\rightleftharpoons$  cycle est un phénomène connu en chimie du carbone (224), celle qui procède par prototropie étant la plus fréquente. Le caractère donneur accepteur du phosphore tricoordiné peut le rendre assimilable à une double liaison activée (225), notamment dans les phénomènes de prototropie

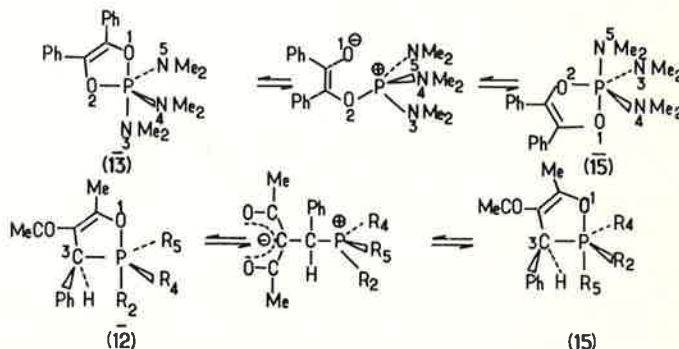


L'existence de cette tautomérie P<sup>III</sup>  $\rightleftharpoons$  P<sup>V</sup>, mise en évidence dans les spiroposphoranes à liaison P-H par spectroscopie (R.M.N. de <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P, I.R.) et par voies chimiques (56, 90, 115) permet d'envisager que la stéréomutation puisse procéder par un mécanisme où l'intermédiaire a une structure tricoordinée. Par exemple :



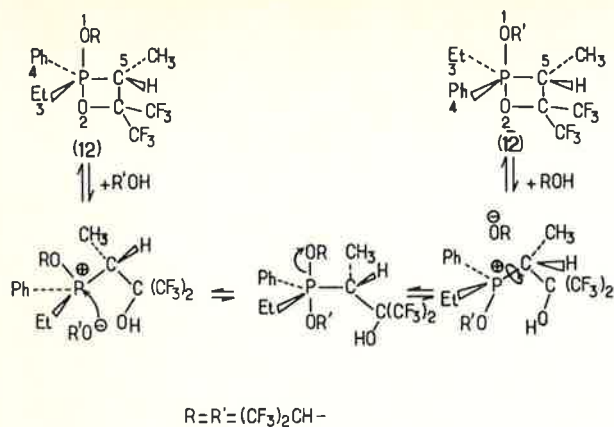
b. Coordination 4

Les formes sels de quasi phosphonium en équilibre avec des phosphoranes monocycliques peuvent également être des intermédiaires dans le processus de stéréomutation (63, 226, 227 et 78, 179, 228, 229, 230).

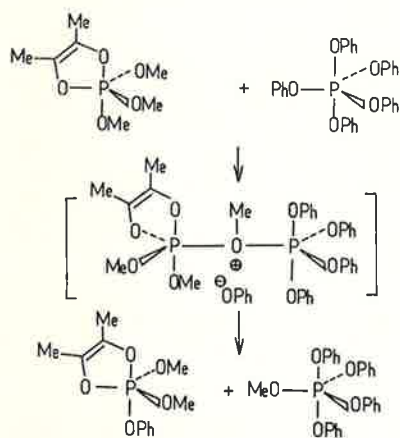


Ramirez et Ugi ont montré que l'épimérisation d'oxaphosphétane au niveau du phosphore résultait d'un tel mécanisme provoqué par la présence de traces d'alcool (180).





c. Coordination 5  
Ramirez, Ugi et coll. (231) ont mis récemment en évidence un processus d'échange intermoléculaire des ligands qui pourrait intervenir dans le mécanisme de réarrangement des structures B.P.T.

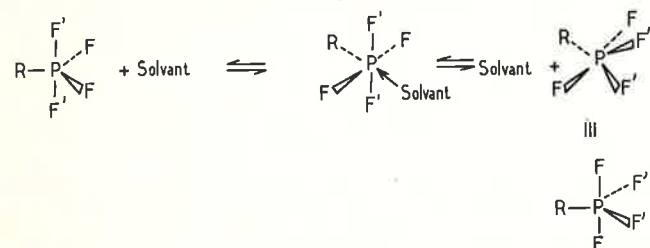


d. Coordination 6  
Ce dernier mécanisme présente des similitudes avec un processus bimoléculaire postulé par Muetterties et Phillips (232), dans le cas de certains composés fluorés de structure pentacoordonnée, et mis en évidence dans  $Me_2PF_3$  (233).

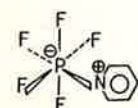


Il a été proposé un état intermédiaire, pour ce processus d'échange, dans lequel les 2 atomes de phosphore seraient hexacoordinés. Cependant, on peut envisager également une structure intermédiaire

du type  $R_2P^{\oplus}F_2$ ,  $R_2P^{\ominus}F_3F'$ .  
L'atome de phosphore pentacoordonné est un centre électrophile qui passe aisément à la coordination 6 en présence d'agents basiques (40, 42). Il est donc raisonnable d'envisager que, dans un solvant basique (234), le processus d'isomérisation de la B.P.T. puisse procéder par un équilibre avec une molécule dont l'atome central est hexacoordonné. Le problème est alors déplacé vers l'étude du réarrangement des substituants dans une structure hexacoordonnée. La stéréochimie dynamique des composés ayant cette structure fait l'objet actuellement d'étude tant théorique qu'expérimentale (205b, 210, 211, 212, 235, 236, 237, 238).



La structure des composés hexacoordinés doit alors être voisine d'un octaèdre idéal comme cela a été montré par Sheldrick à l'état cristallin pour le composé d'addition pyridine-pentafluorure de phosphore (239).



e. Mise en évidence de ces mécanismes irréguliers  
Il est parfois possible de mettre en évidence des structures de phosphore tri, tétra ou hexacoordonné au cours de l'étude de l'isomérisation permutatoire des phosphoranes. Mais le plus souvent ces intermédiaires ne peuvent pas être décelés par les moyens spectroscopiques. En effet, la proportion des deux entités en équilibre varie en fonction de leur énergie selon la relation :

$$P^* \rightleftharpoons (P_{\text{intermédiaire}}) \rightleftharpoons P^Y$$

$$[P_{\text{intermédiaire}}] = [P^Y] e^{-\frac{\Delta G^\circ}{R.T.}}$$

Une différence d'enthalpie libre  $\Delta G_{25}^\circ$  de 3 kcal. Mole<sup>-1</sup> en faveur du phosphorane fait que le rapport  $\frac{[P_{\text{intermédiaire}}]}{[P^Y]}$  est de l'ordre de 1 %.

Il est donc délicat d'affirmer dans la majorité des cas que l'isomérisation permutatoire résulte d'un mécanisme régulier ou irrégulier et quelle est la participation respective de ces 2 processus.

#### III.4. Interprétation et discussion de quelques exemples

L'étude de la structure des édifices moléculaires pentacoordinés fait l'objet de nombreux travaux pour tenter de déterminer la nature du, ou des mécanismes responsables des stéréomutations. La résonance magnétique nucléaire du proton, du fluor 19, du phosphore 31 et maintenant du carbone 13 est particulièrement appropriée pour étudier ce phénomène (dont l'enthalpie libre d'activation se situe entre 5 et 25 kcal. mole<sup>-1</sup>).

La R.M.N. permet 2 types d'observation :

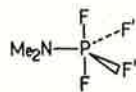
a. Suivant la température à laquelle le spectre est enregistré, il sera possible d'observer des modifications des raies spectrales qui renseigneront sur la nature des liaisons qui s'échangent (240, 241).

b. Le changement de configuration de l'atome de phosphore central pourra être mis en évidence, soit en présence d'un solvant ou d'un réactif inducteur de déplacement chimique optiquement actif (196), soit par suite de la présence d'un 2<sup>e</sup> centre asymétrique sur la molécule de phosphorane (équilibre entre diastéréoisomères).

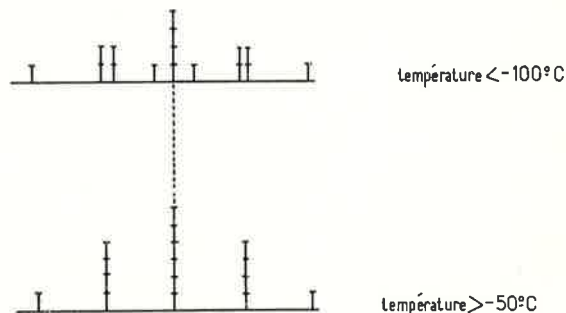
Nous allons illustrer nos propos par les exemples suivants.

##### III.4.1. Stéréomutation du diméthylaminotétrafluorophosphorane (242)

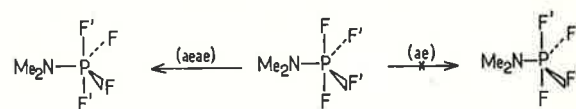
Le spectre R.M.N. de <sup>31</sup>P de ce composé à -100 °C est constitué d'un triplet de triplet  $J_{P-F} = 768$  Hz,  $J_{P-F'} = 904$  Hz en accord avec une structure B.P.T. figée dans laquelle l'atome d'azote occuperait un site équatorial.



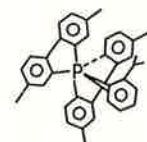
A -50 °C, le spectre n'est plus constitué que d'un quintuplet, tous les atomes de fluor étant magnétiquement équivalents :



L'analyse des spectres enregistrés à différentes températures permet alors de montrer que le processus de réarrangement qui affecte la molécule ne correspond pas à une permutation (a.e.), mais correspond par contre à une permutation (aeae) (ou (ae) (aee)).



Ce résultat est corroboré par l'étude de la stéréomutation de l'isopropylphényllys (*p,p'* bitolyl)phosphorane (243).



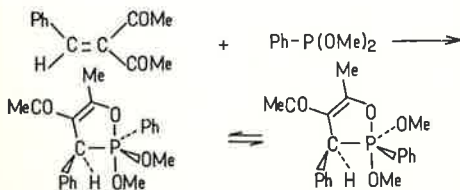
L'étude par résonance magnétique nucléaire dynamique peut donc permettre de déterminer la classe du réarrangement responsable. Mais il n'est pas possible actuellement de tirer arguments de ces résultats pour infirmer ou confirmer un mécanisme; notamment, il n'est pas

possible de trancher entre P.R.B. et R.T., ces 2 mécanismes conduisant à des permutations de même classe.

### III.4.2. Mise en évidence de l'inversion de configuration du phosphore

La présence d'un ou plusieurs centres d'asymétrie autre que le phosphore (V) dans une molécule de phosphorane permettra par R.M.N. d'étudier les équilibres existant entre les structures diastéréoisomères et ainsi de rendre compte des changements de configuration au niveau de l'atome de phosphore.

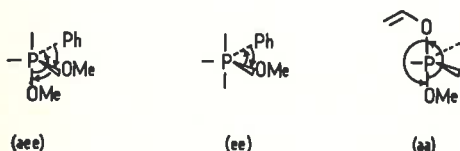
Ainsi, l'équilibre, qui s'établit entre les différentes structures isomères de phosphoranes dérivant de la benzylidène-3-pentanedione-2,4 a été étudié longuement par R.M.N. du proton (78, 179, 228, 229, 230, 244).



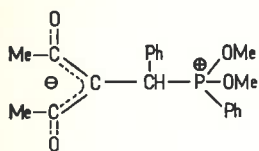
Par exemple, l'addition de la phényl diméthoxyphosphine sur la benzylidène-3-pentane dione-2,4 conduit à la formation d'un phosphorane qui existe sous 2 formes diastéréoisomères stables.

A  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , les deux diastéréoisomères sont distincts pour la R.M.N. du proton. Lorsque la température s'élève, les signaux coalescent et à  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , on n'observe plus qu'une seule série de signaux, les 2 structures diastéréoisomères n'étant plus distinguables par la R.M.N. Ce phénomène résulte de l'existence d'un équilibre dans lequel la vitesse d'interconversion entre les 2 structures est devenue trop grande par rapport à la fréquence du moyen d'observation.

Cet équilibre entre diastéréoisomères correspond à une épimérisation de l'atome de phosphore. Formellement, le changement de configuration du phosphore correspondra à une permutation (*eee*) (classe  $C_2$ ) ou aux permutations (*aa*) ou (*ee*) (classe  $C_5$ ).



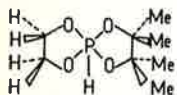
Le mécanisme de cette permutation n'est pas défini. En effet, si un processus régulier (2 P.R.B. successives ou 1 R.T.<sup>2</sup>) peut rendre compte de ces permutations, l'équivalence magnétique observée à partir de  $126^\circ$  pour les 2 groupes méthyle du cycle oxaphospholène, implique la rupture de la liaison  $P^V-O$  du cycle oxaphospholène pour permettre la formation d'un sel de « quasi phosphonium ».



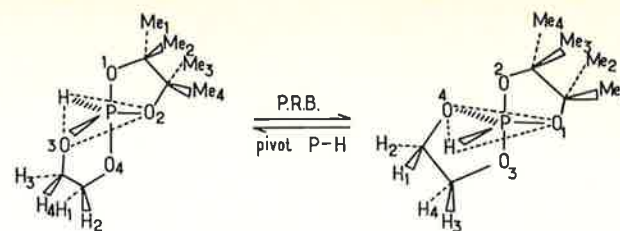
Une telle structure peut ainsi intervenir comme intermédiaire dans le processus d'épimérisation de l'atome de phosphore (V). Ce phénomène d'épimérisation a été mis en évidence et étudié notamment dans le cas de divers autres spiroposphoranes (56, 245, 246, 247).

### III.4.3. Interprétation des spectres R.M.N. du proton en fonction de la structure du phosphorane

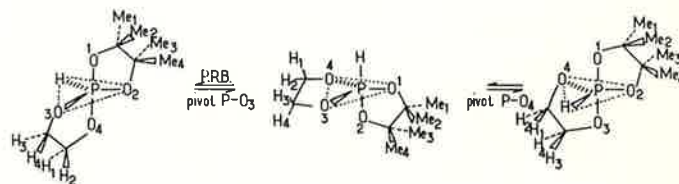
L'étude en R.M.N. du proton du tétraoxyspiroposphorane à liaison  $P-H$  suivant, montre la présence de 2 singulets correspondant à des groupes méthyles, aux températures inférieures à la température



de coalescence  $T_c = 37\text{ }^\circ\text{C}$ , et un unique singulet à des températures supérieures à  $T_c$ . Les 4 hydrogènes du cycle non substitué présentent en dessous de  $T_c$  un spectre de type  $AA'BB'X$ , alors qu'au-dessus de  $T_c$ , le spectre est du type  $A_4X$ ; enfin, une analyse plus détaillée du spectre montre qu'à basses températures, les hydrogènes (ou les méthyles) en *cis* par rapport à un cycle sont équivalents; à hautes températures tous les substituants d'un cycle deviennent équivalents. Houalla et coll. (248), attribuant à ce spiroposphorane une structure bipyramide trigonale, ont interprété ces résultats R.M.N. en terme de pseudorotation selon Berry à l'aide du double processus suivant : En dessous de la température  $T_c$ , un équilibre entre 2 structures stéréoisomères, par une seule P.R.B. ayant la liaison  $P-H$  comme pivot, rend équivalent les substituants en *cis* par rapport à un cycle.

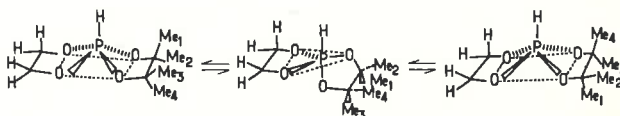


Au-dessus de la température  $T_c$ , un second processus intervient simultanément permettant de rendre équivalent 2 hydrogènes (ou 2 méthyles) géminés. Ce processus résulterait de 2 P.R.B. successives ayant comme pivot, les côtés d'un cycle, et passant par un intermédiaire B.P.T. possédant un cycle en position diéquatoriale.



Le premier processus correspondant formellement à une permutation (*eee*) (classe  $C_2$ ) et le second à une permutation (*eee*) (classe  $C_2$ ), ces résultats peuvent s'interpréter également en terme de rotation en tourniquet (169, 178).

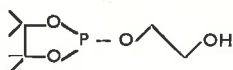
Par contre, si l'on attribue, comme Holmes le propose, (158) une structure pyramide à base carrée aux tétraoxyspiroposphoranes à liaison  $P-H$ , l'interprétation des données R.M.N. est beaucoup plus simple. A basse température, le composé existe sous forme d'une P.B.C. figée, les substituants en *cis* par rapport à un cycle étant



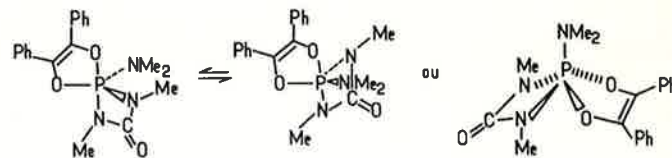
équivalents d'un simple point de vue géométrique, il n'est pas nécessaire à ce stade de faire intervenir d'équilibre entre différents isomères. Pour rendre compte des phénomènes observés à hautes températures, Holmes admet un équilibre entre 2 P.B.C. passant par un intermédiaire B.P.T.

Cette dernière interprétation est séduisante par sa simplicité. De plus elle permet d'expliquer pourquoi à très basses températures il n'a pas été possible de geler la structure B.P.T. et d'observer ainsi 4 singulets en R.M.N. du  $^1H$  correspondant à 4 groupes méthyles inéquivalents.

Remarque : L'intervention d'un mécanisme irrégulier dans la stéréomutation de ce spiroposphorane ne peut être écarté. En effet, à  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , ce composé existe à 20% sous la forme « phosphite » tautomère (56) résultant de l'ouverture du cycle non substitué.



L'attribution d'une structure P.B.C. à certains spiroposphoranes, plutôt qu'une structure B.P.T. permet une interprétation simple de leurs spectres R.M.N.  $^1H$ . Par exemple, les groupes méthyles portés par les 2 azotes du cycle diazétidine-one du spiroposphorane suivant sont équivalents même à basses températures. Ceci suppose soit que l'interconversion entre les 2 structures (énantiomères) B.P.T. ne



peut être suffisamment ralentie par abaissement de la température, soit que la molécule possède un plan de symétrie (structure P.B.C.) (244b, 249).

Ces derniers exemples illustrent donc bien les limites des modèles qui sont proposés pour décrire tant la stéréochimie statique que la stéréochimie dynamique des édifices pentacoordinés.

S'il semble établi que les molécules acycliques comportant un atome de phosphore (V) ont une structure voisine d'une bipyramide trigonale idéale. L'introduction de contraintes peut créer des distorsions importantes de la structure, celle-ci pouvant tendre vers une géométrie coin-tors ou pyramide à base carrée.

En outre, la structure cristalline (R.X.) n'est pas obligatoirement la même que la structure en solution (R.M.N.) où les interactions solvant-molécule peuvent favoriser une géométrie plutôt qu'une autre.

Les modèles de mécanismes de réarrangement des liaisons dans



la structure pentacoordinée sont donc en conséquence sujet à des réserves dans la mesure où l'on raisonne sur des structures géométriques idéales.

La nature du mécanisme responsable de la stéréomutation ne peut être précisée d'une manière certaine actuellement. La faible différence d'énergie existant entre les structures pentacoordinées idéales, ainsi qu'entre les degrés de coordinance 3, 4, 5, 6 du phosphore laisse la possibilité d'existence de plusieurs mécanismes concurrents, la prépondérance de l'un au détriment des autres résultant alors des contraintes particulières existant dans la molécule considérée. Ces réserves étant formulées, il est par contre établi avec certitude

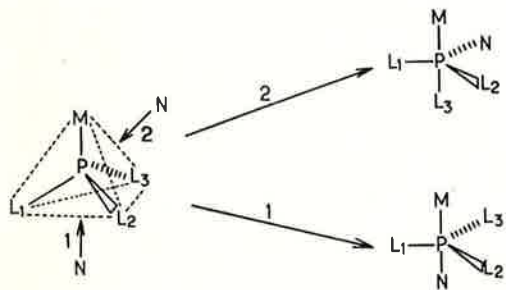
#### IV. Stéréochimie des réactions de SN sur le phosphore (IV)

Comme nous l'avons précisé au paragraphe II, les réactions sur le phosphore (IV) procèdent le plus souvent par un état intermédiaire où l'atome de phosphore est pentacoordiné. Le mécanisme et la stéréochimie de ces réactions doivent donc pouvoir être expliqués en tenant compte des propriétés stéréochimiques particulières des édifices pentacoordinés.

##### IV.1. Principe (10, 178, 250, 251)

Le passage d'un dérivé du phosphore (IV) à un dérivé du phosphore (V) se fera par l'attaque d'un agent nucléophile N sur le phosphore (IV) de structure tétraédrique. Cette attaque peut se faire de 2 manières :

- sur une face du tétraèdre, le réactif nucléophile étant amené à occuper une position axiale dans la bipyramide trigonale résultante (attaque axiale),
- sur une arête du tétraèdre, le réactif nucléophile se plaçant dans un site équatorial de la B.P.T. (attaque équatoriale).

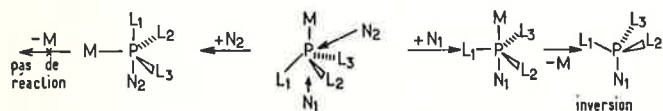


Par exemple, si N attaque la face  $L_1L_2L_3$  (suivant 1) les 3 angles  $\widehat{LPM}$  vont se fermer de  $109$  à  $90^\circ$ , alors qu'une attaque de N sur l'arête  $L_2L_3$  (suivant 2) va conduire à l'ouverture de l'angle  $\widehat{MPL_3}$  de  $109$  à  $180^\circ$ . D'une manière rigoureusement symétrique, on parlera de sortie axiale ou de sortie équatoriale d'un groupe partant.

L'entrée et la sortie des substituants ne se font pas au hasard, et respectent « le principe de réversibilité microscopique » (252) : « Dans le cas d'un système en équilibre thermodynamique, le nombre total de molécules quittant un état énergétique donné par unité de temps est égal au nombre de molécules acquérant ce même état énergétique pendant la même unité de temps. D'autre part, le nombre de molécules quittant un état donné par un chemin réactionnel déterminé sera égal au nombre de molécules entrant dans cet état par le chemin réactionnel inverse ».

Westheimer, en tenant compte du fait que les liaisons axiales sont plus longues donc plus faibles dans la B.P.T. que les liaisons équatoriales, a proposé la formulation suivante (228), le réactif nucléophile attaquera préférentiellement une face du tétraèdre, ce qui le conduira à occuper un site axial de la B.P.T. initiale, le groupe partant quittera la B.P.T. suivant un site axial (sortie axiale). Ces règles sont valables sauf lorsque le réactif nucléophile est encombrant et électropositif, dans ce cas une attaque équatoriale serait favorisée.

Si  $N_1$  attaque le tétraèdre suivant la face  $L_1L_2L_3$ , opposée à M, dans la B.P.T. résultante M et  $N_1$  occuperont les 2 sites axiaux et M pourra quitter la B.P.T.



Par contre, si  $N_2$  attaque le tétraèdre suivant la face  $ML_2L_3$ , M occupera un site équatorial et la liaison  $M-P$  ne se coupera pas. Des permutations de liaisons sont alors nécessaires pour placer le groupe partant en position axiale.

Le sens de l'attaque de N sur le tétraèdre va dépendre de 3 facteurs principaux :

- l'apicophilicité des 4 substituants M,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ,
  - la présence ou l'absence de petits cycles (4 ou 5 atomes) sur le  $P^{IV}$ ,
  - la taille relative des différents substituants.
- L'ensemble de ces résultats est rassemblé dans le tableau ci-contre.

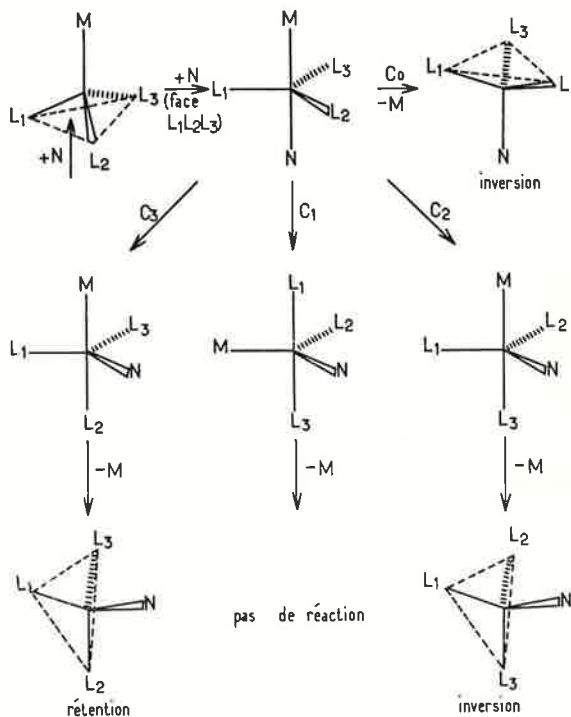
que les édifices pentacoordinés ne sont pas rigides et qu'il existe des équilibres entre les différentes structures stéréoisomères possibles. Des développements importants sont à prévoir dans ce domaine dans les mois à venir ce qui risque de remettre en cause certaines conceptions admises jusqu'ici.

L'ensemble de ces résultats présentent un double intérêt : sur un plan général, ils permettent d'élargir les notions de liaisons chimiques et de structure moléculaire. Sur le plan particulier de la chimie du phosphore, l'existence des édifices pentacoordinés a permis l'interprétation du mécanisme et de la stéréochimie de réactions du phosphore (IV) comme nous allons l'illustrer dans le paragraphe suivant.

##### Influence sur la stéréochimie d'un phosphore tétra-coordiné d'une réaction de substitution

Sens d'entrée de N sur le tétraèdre	Classe de la permutation appliquée au $P^V$ intermédiaire	Conséquence sur la stéréochimie du $P^{IV}$ résultant après départ axial de M
Attaque sur la face $L_1, L_2, L_3$	$C_0$ .....	Inversion
	$C_1$ .....	Pas de réaction
	$C_2$ .....	Inversion
	$C_3$ .....	Rétention
Attaque sur les autres faces	$C_0$ .....	Pas de réaction
	$C_1$ .....	Rétention si N peut être équatorial
	$C_2$ .....	Inversion
	$C_3$ .....	Rétention

L'attaque sur la face  $L_1L_2L_3$  est illustrée dans le schéma suivant :

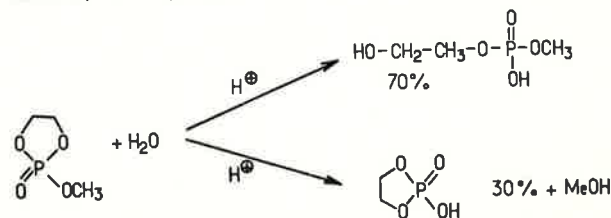


##### IV.2. Exemples (10, 174, 253, 254)

###### IV.2.1. Hydrolyse des phosphates cycliques (228, 255)

Haake et Westheimer (256) ont observé que l'hydrolyse des phosphates, phosphonates et phosphonites cycliques (cycles à 5 atomes uniquement) est de  $10^6$  à  $10^8$  plus rapide que l'hydrolyse des composés analogues acycliques.

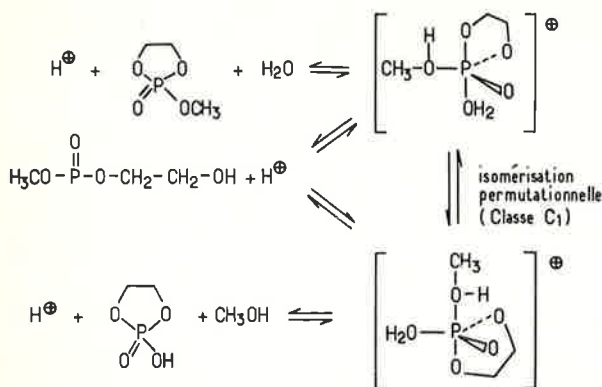
D'autre part l'hydrolyse de méthyléthylphosphate conduit à un pourcentage important de produit résultant du clivage du groupe méthoxy extracyclique.





L'explication suivant laquelle la plus grande vitesse d'hydrolyse des phosphates cycliques résulte de la contrainte angulaire due au cycle à 5 atomes ne permet pas d'expliquer les 30 % de composé cyclique où la contrainte stérique n'a pas été supprimée.

Pour justifier que la rupture de la liaison extracyclique se réalise à une vitesse du même ordre que la rupture des liaisons extracycliques, Dennis et Westheimer (257) ont proposé la formation intermédiaire d'un phosphorane, composé dans lequel le cycle occuperait une position axiale-équatoriale pour minimiser les contraintes stériques. Ce phosphorane est susceptible de se réarranger pour amener le groupe partant en position axiale.

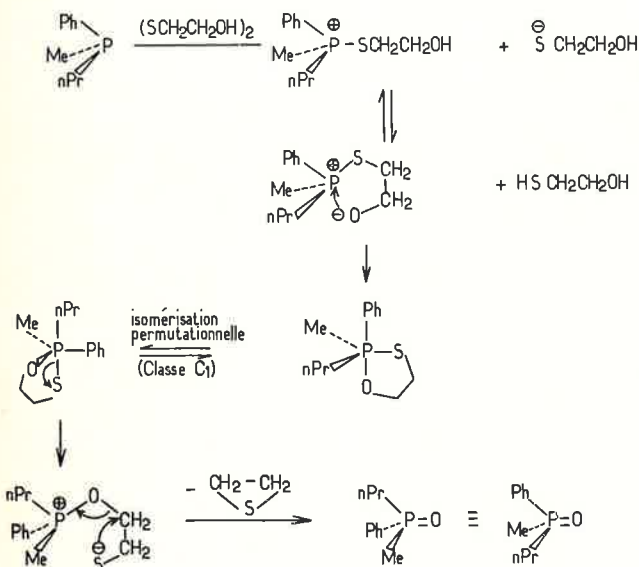


Le pourcentage important de rupture de la liaison extracyclique résulte :

- a. de la contrainte stérique (cycle) qui favorise la formation d'un phosphorane intermédiaire (58).
- b. de la faible énergie de stéréomutation de la B.P.T.
- c. de la facilité avec laquelle le méthanol peut quitter la B.P.T. à partir d'un site axial.

#### IV.2.2. Oxydation de phosphines chirales

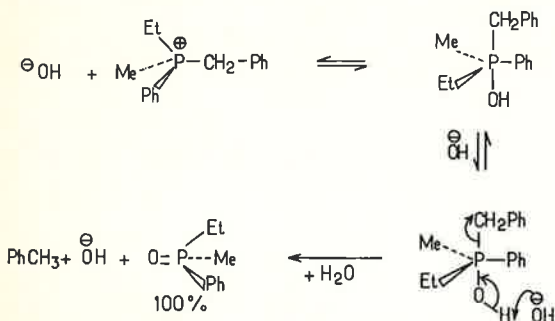
L'oxydation de la méthyl *n*-propylphénylphosphine chirale par le bis (2-hydroxy éthyl) bisulfure procède avec rétention de configuration. De Bruin et coll. (215) ont proposé le mécanisme suivant :



Pour respecter le principe de réversibilité microscopique, l'intermédiaire pentacoordonné doit subir une stéréomutation afin de placer l'atome de soufre en position axiale.

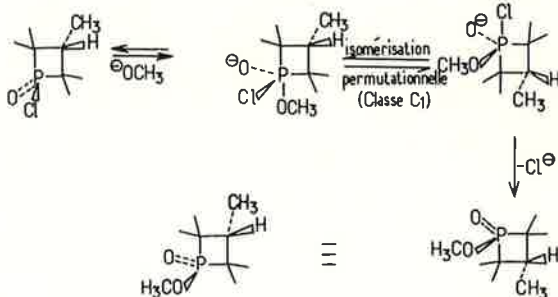
#### IV.2.3. Hydrolyse des sels de phosphonium acycliques (258)

L'hydrolyse des sels de phosphonium chiraux comportant un groupe benzyle se fait en milieu basique avec 100 % d'inversion de la configuration du phosphore (analogue à l'inversion de Walden en chimie du carbone).

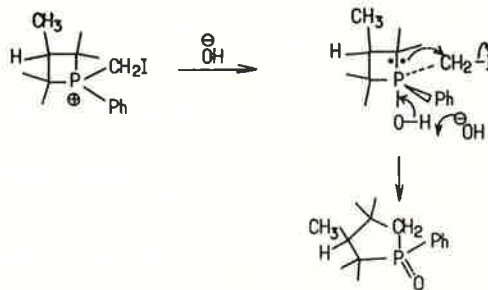


#### IV.2.4. Réaction des phosphétanes

De nombreuses réactions de substitution sur des systèmes comportant un cycle phosphétane ont lieu avec rétention de configuration. Dans l'exemple suivant (259, 260) l'isomérisation permutatoire de la B.P.T. initiale, permet de placer l'atome de chlore dans un site axial favorable à la rupture de la liaison P—Cl.

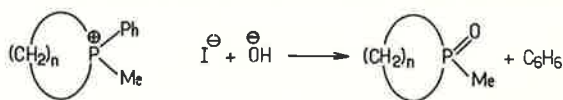


Cependant la rupture de la liaison axiale du cycle phosphétane est possible dans certains cas (sans isomérisation de la B.P.T.) (261).



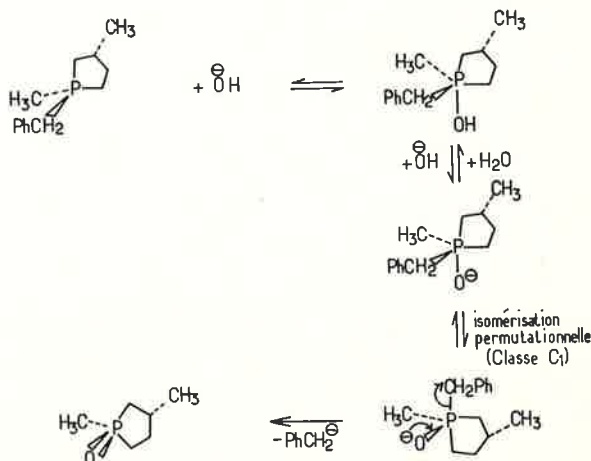
#### IV.2.5. Hydrolyse des sels de phosphonium cyclique

Aksnes et coll. (262) ont montré que le clivage en milieu alcalin d'iodure de méthyle-phényle phosphonium cyclique se faisait uniquement au niveau du groupe phényle pour conduire à l'oxyde de phosphine cyclique.



La réaction, cinétiquement d'ordre 3, est 1 300 fois plus rapide dans le cas d'un cycle à 5 atomes ( $n = 4$ ) que dans le cas d'un cycle à 6 atomes ( $n = 5$ ).

Cette réaction procède avec rétention totale de la configuration du phosphore comme l'a confirmé Marsi (263) en étudiant l'hydrolyse alcaline du bromure de 1-benzyl 1,3-diméthylphospholanium.



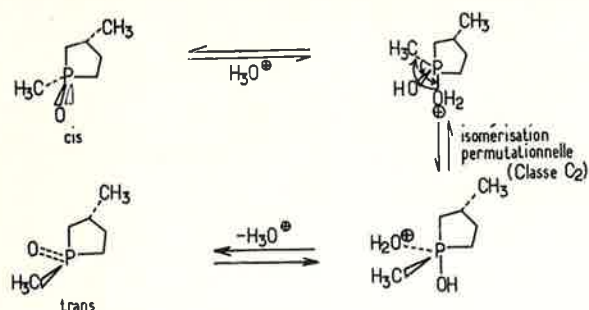
L'attaque axiale de l'ion hydroxyle OH conduit à une B.P.T. dans laquelle le groupe benzyle est en position équatoriale (le départ équatorial de ce groupe étant interdit d'après le principe de réversibilité microscopique); il est nécessaire pour placer le groupe benzyle en position axiale d'effectuer une permutation des liaisons qui conduirait en outre le groupe OH en position équatoriale; or, celui-ci est électro-négatif et il faut, pour ne pas violer la règle des contraintes d'électro-négativité, déprotoner le groupe hydroxyle, l'oxanion fortement électropositif se placera ensuite aisément en position équatoriale.

#### IV.2.6. Racémisation d'un oxyde de phosphine chiral en milieu acide

En milieu basique nous avons vu que l'on n'observait pas de racémisation des oxydes de phosphine. Par contre, en présence d'acide

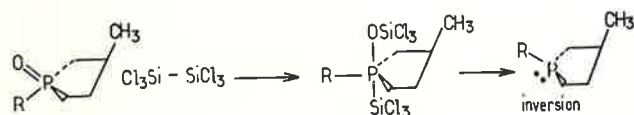


chlorhydrique, l'interconversion entre les 2 antipodes est possible (263). Elle résulterait formellement d'une permutation (*ae*) des 3 liaisons non engagées dans un cycle.



#### IV.2.7. Désoxygénation des oxydes de phosphine

La désoxygénation des oxydes de phosphine par  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  s'opère avec inversion prépondérante de la configuration du phosphore. En effet, comme le groupe entrant  $\text{Cl}_3\text{Si}^\ominus$  et le groupe partant  $\text{Cl}_3\text{SiO}^\ominus$  sont beaucoup plus électronégatifs que les autres ligands, la contrainte d'électronégativité l'emportera sur la contrainte stérique et le cycle à 4 ou 5 atomes se placera en position diéquatoriale (174, 253, 264).



#### IV.3. Extension à d'autres métalloïdes.

D'une manière analogue, les réactions de SN sur divers atomes tétra-coordinés (As, Sb, Bi, Si, Sn, Ge, ...) sont interprétés par l'existence d'un composé intermédiaire où l'atome central est pentacoordiné (265).

### Bibliographie

#### Ouvrages généraux

- (1) G. M. Kosolapoff, *Organophosphorus Compounds*, Wiley Interscience, 1950.
- (2) *Methoden der Organischen Chemie-Phosphor Verbindungen*, Houben-Weyl, 12 1-2, G. Thieme, Verlag, 1963-1964.
- (3) R. F. Hudson, *Structure and mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry*, Academic Press, 1965.
- (4) A. J. Kirby et S. G. Warren, *The Organic Chemistry of Phosphorus*, Elsevier Pub., 1967.
- (5) *Topics in Phosphorus Chemistry*, édité par M. Grayson et E. J. Griffith, Wiley-Interscience, vol. 1 à 8, depuis 1964.
- (6) *Organic Phosphorus Compounds*, édité par G. M. Kosolapoff et L. Maier, Wiley Interscience, vol. 1 à 6, 1972-1973.
- (7) *Annual reports on N.M.R. Spectroscopy*, vol. 5B, edited by E. F. Mooney ; contents N.M.R. Studies of Phosphorus compounds by G. Mavel, Academic Press, 1973.
- (8) *Organophosphorus Chemistry*, Specialist Periodical Reports (The Chemical Society), (Senior Reporter S. Tripett) : vol. 1, revue jusqu'à juin 1969 ; vol. 2, juillet 1969-juin 1970 ; vol. 3, juillet 1970-juin 1971 ; vol. 4, juillet 1971-juin 1972 ; vol. 5, juillet 1972-juin 1973.
- (9) *The heterocyclic Derivatives of P, As, Sb et Bi*, F. G. Mann (heterocyclic compounds), Wiley Interscience, 1970.
- (10) R. Luckenbach, *Dynamic Stereochemistry of pentacoordinated phosphorus and related Elements*, G. Thieme, Verlag, 1973.

#### Références

- (11) A. Rauk, L. C. Allen et K. Mislow, *J. Amer. chem. Soc.*, 1972, 94, 3035.
- (12) P. R. Blomfield et K. Parvin, *Chem. Ind.*, 1959, p. 541.
- (13) U. Schmidt et C. Osterroth, *Angew. chem. Ed. Int.*, 1965, 4, 437.
- (14) T. E. Gier, *J. Amer. chem. Soc.*, 1961, 83, 1769.
- (15) K. Issleib, *Pure and Applied Chem.*, 1964, 9, 205.
- (16) E. Niecke et W. Flick, *Angew. chem. Ed. Int.*, 1974, 13, 134.
- (17) A. F. Vasil'ev, L. V. Vil'kov, N. P. Ignatova, N. N. Mel'nikov, V. V. Negrebeskii, N. I. Shevetsov-Shilovskii et L. S. Khaikin, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 1968, 183, 95.
- (18) K. Dimroth, *Topics in Current Chemistry*, 1973, 38, 20.
- (19) L. Horner et A. Mentrup, *Ann. Chem.*, 1961, 646, 65.
- (20) H. Christol et H. J. Cristau, *Ann. Chim.*, Paris, 1971, p. 179.
- (21) M. J. Gallagher et J. D. Jenkins, *Topics in stereochemistry*, Ed. by E. L. Eliel et N. L. Allinger, vol. 3 p. 1, Interscience, New York, 1968.
- (22) G. O. Doak et L. D. Freedman, *Chem. Rev.*, 1961, 61, 31.
- (23) R. Burgada, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2335 et *Ann. Chim.*, Paris, 1966, p. 15.
- (24) I. M. Osadchenko et A. P. Tomilov, *Russ. chem. Rev.*, 1969, 38, 495.

- (25) G. I. Drozd, *Rus. chem. Rev.*, 1970, 39, 1.
- (26) E. E. Nifant'ev et I. V. Fursenko, *Rus. chem. Rev.*, 1970, 39, 1050.
- (27) B. E. Ivanov et V. F. Zheltukhin, *Rus. chem. Rev.*, 1970, 39, 358.
- (28) I. V. Konovalova et A. N. Pudovik, *Rus. chem. Rev.*, 1972, 41, 411.
- (29) E. Fluck, *Topics in Current Chemistry*, 1973, 35, 1.
- (30) J. I. G. Cadogan et R. K. Mackie, *Chemical Society Reviews*, 1974, 3, 87.
- (31) G. Wittig, *Colloque du C.N.R.S. n° 182, « Chimie Organique du Phosphore »*, Paris, 1969, p. 175, Ed. du C.N.R.S.
- (32) H. Staudinger et J. Meyer, *Helv. chim. Acta*, 1919, 2, 619.
- (33) G. Sturtz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2349.
- (34) A. N. Pudovik et G. E. Yastrebova, *Rus. chem. Rev.*, 1970, 39, 562.
- (35) G. Sturtz et B. Corbel, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1973, C, 277, 395.
- (36) P. Savignac, P. Coutrot et Y. Leroux, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1974, C, 279, 609.
- (37) G. Wittig et M. Rieber, *Ann. chem.*, 1949, 562, 187.
- (38) D. Bernard et R. Burgada, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1974, C, 279, 883.
- (39) H. Webster, *Chem. Rev.*, 1966, 66, 87.
- (40) L. Lunazzi et S. Brownstein, *J. Mag. Res.*, 1969, 1, 119.
- (41) D. Clark, H. M. Powell et A. F. Wells, *J. chem. Soc.*, 1942, p. 642.
- (42) G. Schultz et R. Rudolph, *J. Amer. chem. Soc.*, 1971, 93, 1898.
- (43) a) D. Bernard, *Thèse d'état Paris*, 5 avril 1974, C.N.R.S. n° 9610.
- b) D. Bernard, C. Laurencio et R. Burgada, *Communication aux Journées de la Section de l'Ouest de la Société Chimique*, Brest, juillet 1974.
- (44) R. G. Cavell et J. F. Nixon, *Proc. chem. Soc.*, 1964, p. 229.
- (45) H. R. Allcock, *J. Amer. chem. Soc.*, 1964, 86, 2591.
- H. R. Allcock et E. C. Bissell, *J. Amer. chem. Soc.*, 1973, 95, 3154.
- (46) D. Hellwinkel, *Chem. Ber.*, 1965, 98, 576.
- (47) W. Stadelmann, O. Steizer et R. Schmutzler, *J. chem. Soc. Chem. Comm.*, 1971, p. 1456.
- (48) B. C. Chang, D. B. Denney, R. L. Powell et D. W. White, *J. chem. Soc. Chem. Comm.*, 1971, p. 1070.
- (49) L. Lopez, M. T. Boisdon et J. Barrans, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1972, C, 275, 295.
- (50) R. Burgada, D. Bernard et C. Laurencio, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1973, C, 276, 297.
- (51) M. Wieber, K. Foroughi et H. Klingl, *Chem. Ber.*, 1974, 107, 639.
- (52) K. P. John, R. Schmutzler et W. S. Sheldrick, *J. chem. Soc. Dalton*, 1974, p. 1841 et p. 2467.
- (53) a) D. Bernard et R. Burgada, *Communication aux Journées de Chimie Organique Orsay*, septembre 1974 et R. Burgada, *Conférence au « V International Conference of organic phosphorus Chemistry »*, septembre 1974, Gdansk, Pologne.
- b) M. Koenig, A. Munoz, M. Sanchez et R. Wolf, *Communication au « V International Conference of organic phosphorus chemistry »*, septembre 1974, Gdansk, Pologne.
- c) F. Ramirez, V. Prasad et J. Marecek, *J. Amer. chem. Soc.*, 1974, 96, 7269.
- (54) D. Boal et G. Ozin, *J. chem. Soc. Dalton*, 1972, p. 1824.
- (55) L. F. Centofanti et R. W. Parry, *Inorg. chem.*, 1973, 12, 1456.
- (56) D. Bernard, C. Laurencio et R. Burgada, *J. Organometal. chem.*, 1973, 47, 113.
- (57) R. Burgada, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4161.
- (58) R. F. Hudson et C. Brown, *Accounts chem. Res.*, 1972, 5, 204.
- (59) P. D. Bartlett, A. L. Baumstark et M. E. Landis, *J. Amer. chem. Soc.*, 1973, 95, 6486.
- (60) R. W. Murray et M. L. Kaplan, *J. Amer. chem. Soc.*, 1968, 90, 537.
- L. M. Stephenson et D. E. McClure, *J. Amer. chem. Soc.*, 1973, 95, 3074.
- (61) T. Koizumi, Y. Watanabe, Y. Yoshida et E. Yoshii, *Tetrah. Let.*, 1974, p. 1075.
- (62) E. Vedejs et K. A. J. Snoble, *J. Amer. chem. Soc.*, 1973, 95, 5778.
- (63) F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler et C. P. Smith, *Tetrah. Let.*, 1966, p. 3053.
- (64) Y. Charbonnel et J. Barrans, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1974, C, 278, 355.
- (65) L. D. Quinn, *1-4 cycloaddition Reaction*, Acad. Press, 1967.
- (66) F. V. Bagrov, N. A. Razumova et A. A. Petrov, *J. Gen. chem. U.S.S.R.*, 1972, 42, 782.
- (67) F. Ramirez, *Pure and Applied Chem.*, 1964, 9, 337 ; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2443.
- (68) A. Kh. Voznesenskaya, N. A. Razumova et A. A. Petrov, *J. gen. chem. U.S.S.R.*, 1969, 39, 1004.
- (69) G. Buono et G. Peiffer, *Tetrah. Let.*, 1972, p. 149.
- (70) D. Bernard et R. Burgada, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1971, C, 272, 2077.
- (71) K. Burger, J. Fehn et E. Moll, *Chem. Ber.*, 1971, 104, 1826.
- (72) W. C. Hamilton, J. S. Ricci Jr., F. Ramirez, L. Kramer et P. Stern, *J. Amer. chem. Soc.*, 1973, 95, 6335.
- (73) N. J. De'Ath et D. B. Denney, *J. chem. Soc. Chem. Comm.*, 1972, p. 395.
- (74) A. Bond, M. Green et S. Pearson, *J. chem. Soc.*, 1968, B, p. 929.
- (75) N. A. Razumova, Zh. L. Evtikhov et A. A. Petrov, *J. gen. chem. U.S.S.R.*, 1969, 39, 1388.
- (76) Y. Ogata et M. Yamashita, *J. Amer. chem. Soc.*, 1970, 92, 4670 ; *Tetrah.*, 1971, p. 2725 ; *Tetrah.*, 1971, p. 3395 ; *J. Org. chem.*, 1971, 36, 2584 ; *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1972, p. 493.



- (77) G. Boekestein, W. G. Voncken, E. Jansen et H. Bock, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1974, 93, 69.
- (78) F. Ramirez, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 61.
- (79) F. Ramirez, A. S. Gulati et C. P. Smith, *J. Amer. chem. Soc.*, 1967, 89, 1953.
- (80) A. N. Pudovik, I. V. Gur'Yanova, L. A. Burnaeva et E. Kh. Kari-mullina, *J. gen. chem. U.S.S.R.*, 1971, 41, 1995.
- (81) T. Mukaiyama, J. Kuwajima et K. Ohno, *Bull. chem. Soc. Japan*, 1965, 38, 1954.
- (82) E. Duff, D. R. Russel et S. Trippett, *Phosphorus*, 1974, 4, 203.
- (83) W. G. Ben-trude, W. D. Johnson et W. A. Khan, *J. Amer. chem. Soc.*, 1972, 94, 3058.
- (84) D. G. Coe, S. R. Landauer et H. N. Rydon, *J. chem. Soc.*, 1954, p. 2281.
- (85) D. B. Denney et S. T. D. Gough, *J. Amer. chem. Soc.*, 1965, 87, 138.
- D. B. Denney et D. H. Jones, *J. Amer. chem. Soc.*, 1969, 91, 5821.
- (86) M. E. Brennan, *J. chem. Soc. Chem. Com.*, 1970, p. 956.
- (87) D. B. Denney, D. Z. Denney et Y. F. Hsu, *Phosphorus*, 1974, 4, 213.
- (88) R. Burgada, L. Lafaille et F. Mathis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 341.
- (89) T. Reets et J. F. Powers, *U.S. Patent*, 1965, 3, 172, 903. *Chem. Abstr.*, 1965, 63, 2981e.
- (90) R. Burgada et C. Laurencio, *J. Organometal. chem.*, 1974, 66, 255.
- (91) A. Schmidpeter et J. Luber, *Angew. chem. Ed., int.*, 1972, 71, 306.
- (92) M. Koenig, A. Munoz et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4185.
- (93) L. Lopez et J. Barrans, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1971, C, 273, 1540.
- (94) A. Munoz, M. Koenig, B. Garrigues et R. Wolf, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1972, C, 274, 1413.
- (95) Y. Charbonnel et J. Barrans, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1972, C, 274, 2209.
- (96) A. Munoz, M. Koenig, R. Wolf et F. Mathis, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1973, C, 277, 121.
- (97) Y. Charbonnel et J. Barrans, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1973, C, 277, 571.
- (98) C. Laurencio et R. Burgada, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1974, C, 278, 291.
- (99) M. Wieber et W. R. Hoos, *Monat. chem.*, 1970, 101, 776.
- (100) W. C. Smith, *J. Amer. chem. Soc.*, 1960, 82, 6176.
- (101) R. G. Cavell, R. D. Leary et A. J. Tomlinson, *Inorg. chem.*, 1972, 11, 2578.
- (102) H. Schmidbauer, W. Buchner et F. H. Köhler, *J. Amer. chem. Soc.*, 1974, 96, 6208.
- (103) E. W. Turnblom et T. J. Katz, *J. Amer. chem. Soc.*, 1971, 93, 4065.
- (104) R. Schmutzler, *Angew. chem. Ed. Int.*, 1964, 3, 753; *Z. Naturforsch.*, 1964, 19b, 1101.
- (105) E. S. Kozlov et B. S. Drach, *J. Gen. chem. U.S.S.R.*, 1966, 36, 774.
- (106) F. Ramirez, A. J. Bigler et C. P. Smith, *Tetrah.*, 1968, 24, 5041.
- (107) R. A. Goodrich et P. M. Treichel, *Inorg. chem.*, 1968, 7, 694.
- (108) a) D. Bernard et R. Burgada, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1973, C, 277, 433.
- b) D. Bernard et R. Burgada, *Tetrah. Let.*, 1973, p. 3455.
- (109) B. C. Chang, W. E. Conrad, D. B. Denney, D. Z. Denney, R. Edelman, R. L. Powell et D. W. White, *J. Amer. chem. Soc.*, 1971, 93, 4004.
- (110) F. Ramirez, K. Tasaka et R. Hershberg, *Phosphorus*, 1972, 2, 41.
- (111) D. Bernard et R. Burgada, *Phosphorus*, sous presse.
- (112) H. Germa, M. Willson et R. Burgada, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1970, C, 270, 1426.
- (113) N. P. Grechkin et G. S. Gubanov, *Bull. Acad. Sci. U.S.S.R. chem. Sci.*, 1970, p. 2803.
- (114) a) R. Burgada et H. Germa, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1968, C, 267, 270.
- b) C. Laurencio, D. Bernard et R. Burgada, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1974, C, 278, 1301.
- (115) C. Laurencio, *Thèse d'Université Paris*, 30 janvier 1975.
- (116) P. Savignac, B. Richard, Y. Leroux et R. Burgada, *J. Organometal. chem.*, 1975, 93, 331.
- (117) D. Hellwinkel, *Chem. Ber.*, 1966, 99, 3628.
- (118) R. J. Gillespie et R. S. Nyholm, *Quat. Rev.*, 1957, 11, 339.
- R. J. Gillespie, *Angew. chem. Ed. Int.*, 1967, 6, 819.
- R. J. Gillespie, *Actualité Chimique*, septembre 1973, p. 27.
- (119) R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold Company, Londres, 1972.
- (120) L. S. Bartell et Vern Plato, *J. Amer. chem. Soc.*, 1973, 95, 3097.
- (121) J. I. Musher, *Angew. chem. Ed. Int.*, 1969, 8, 54.
- (122) L. S. Bartell et K. Hansen, *Inorg. chem.*, 1965, 4, 1777.
- (123) R. W. Shaw Jr., T. X. Carroll et T. D. Thomas, *J. Amer. chem. Soc.*, 1973, 95, 5870.
- (124) E. L. Muetterties et R. A. Schunn, *Quat. Rev.*, 1966, 20, 245.
- (125) J. S. Wood, *Prog. in Inorg. chem.*, Intersciences Pub., 1972, 16, 227.
- (126) a) F. A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced Inorganic chemistry*, 3<sup>e</sup> Ed. Interscience, 1972.
- b) G. E. Coates, M. L. H. Green, P. Powell et K. Wade, *Les bases de la chimie des composés organométalliques*, Gauthier-Villars, 1970.
- (127) M. Vallino, *J. Organometal. chem.*, 1970, 20, 1.
- (128) C. W. Heitsch, C. E. Nordman et R. W. Parry, *Inorg. chem.*, 1968, 7, 508.
- (129) D. E. C. Corbridge et E. G. Cox, *J. chem. Soc.*, 1956, p. 594.
- (130) C. L. Frye, *Ger. Offen*, 1960, 223 (Cl.C 07d), 18 juin 1970. *Us. Appl.*, 17 décembre 1968, *Chem. Abstr.*, 1970, 73, 56229f.
- (131) M. G. Voronkov, V. F. Mironov, J. Bleidelis et J. Kemme, *Khim. Heterotsikl. Soedin.*, 1968, 2, 227.
- (132) R. Hulme, *J. chem. Soc.*, 1963, p. 1524.
- (133) G. Wittig, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1162.
- (134) P. J. Wheatley, *J. chem. Soc.*, 1964, p. 3718.
- (135) H. Goldwhite, *J. chem. Soc. Chem. Com.*, 1970, p. 651.
- (136) J. C. Martin et E. F. Perozzi, *J. Amer. chem. Soc.*, 1974, 96, 3155.
- (137) P. H. Lewis et R. E. Rundle, *J. chem. Phys.*, 1953, 21, 986.
- (138) F. H. Field et M. S. B. Munson, *J. Amer. chem. Soc.*, 1965, 87, 3289.
- (139) G. A. Olah, *J. Amer. chem. Soc.*, 1972, 94, 808; *Angew. chem. Ed. Int.*, 1973, 12, 173.
- (140) R. E. Mesmer et W. L. Jolly, *Inorg. Chem.*, 1962, 1, 608.
- (141) D. H. Daniel et R. M. Dieters, *J. Amer. chem. Soc.*, 1966, 88, 2607.
- (142) F. Effenberger et O. Gerlach, *Tetrah. Let.*, 1970, p. 1669.
- (143) P. D. Gillespie et I. Ugi, *Angew. chem. Ed. Int.*, 1971, 10, 503.
- (144) W. G. Ben-trude, E. R. Hansen, W. A. Kahn, T. B. Min et P. E. Rogers, *J. Amer. chem. Soc.*, 1973, 95, 2286.
- (145) R. W. Dennis et B. P. Roberts, *J. Organometal. chem.*, 1973, 47 C, 8.
- (146) A. G. Davies, D. Griller et B. P. Roberts, *J. chem. Soc. Perkin* 1972, II, p. 2224.
- (147) D. Griller et B. P. Roberts, *J. Organometal. chem.*, 1972, 42 C, 47; *J. chem. Soc. Perkin* 1973, II, p. 1416.
- (148) G. E. Kimball, *J. chem. Phys.*, 1940, 8, 188.
- (149) R. J. Gillespie, *J. chem. Soc.*, 1952, p. 1002.
- (150) R. R. Holmes, *Accounts Chem. Res.*, 1972, 5, 296.
- (151) P. J. Wheatley, *J. chem. Soc.*, 1964, p. 2206.
- (152) J. E. Griffiths, R. P. Carter Jr. et R. R. Holmes, *J. chem. Phys.*, 1964, 41, 863.
- (153) W. J. Adams et L. S. Bartell, *J. Mol. Structure*, 1971, 8, 23.
- (154) R. R. Holmes, R. P. Carter Jr. et G. E. Peterson, *Inorg. chem.*, 1964, 3, 1748.
- (155) J. E. Griffiths, *J. chem. Phys.*, 1964, 41, 3510.
- (156) W. C. Halmilton, S. J. La Placa, F. Ramirez et C. P. Smith, *J. Amer. chem. Soc.*, 1967, 89, 2268.
- (157) Mazhar-Ul-Haque, C. N. Caughlan, F. Ramirez, J. F. Pilot et C. P. Smith, *J. Amer. chem. Soc.*, 1971, 93, 5229.
- (158) R. R. Holmes, *J. Amer. chem. Soc.*, 1974, 96, 4143.
- (159) M. Eisenhut, R. Schmutzler et W. S. Sheldrick, *J. chem. Soc. Chem. Comm.*, 1973, p. 144.
- (160) J. A. Howard, D. R. Russell et S. Trippett, *J. chem. Soc. Chem. Comm.*, 1973, p. 856.
- (161) G. Newton, J. E. Collier et R. Wolf, *J. Amer. chem. Soc.*, 1974, 96, 6888.
- (162) D. D. Swank, C. N. Caughlan, F. Ramirez et J. F. Pilot, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, 93, 5236.
- (163) G. O. Doak et R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1970, p. 476.
- (164) J. K. Stalick, P. W. R. Corfield et D. W. Meck, *Inorg. Chem.*, 1973, 12, 1668.
- (165) F. A. Cotton, *Applications de la théorie des groupes à la chimie*, Dunod, 1968.
- (166) J. Zemann, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1963, 324, 241.
- (167) G. Binsch, E. L. Eliel et H. Kessler, *Angew. chem. Ed. Int.*, 1971, 10, 570.
- (168) E. L. Muetterties, *J. Amer. chem. Soc.*, 1969, 91, 1636; *J. Amer. chem. Soc.*, 1969, 91, 4115.
- (169) P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsohis et I. Ugi, *Angew. chem. Ed. Int.*, 1971, 10, 687.
- (170) D. Houalla, M. Sanchez, L. Beslier et R. Wolf, *Org. Mag. Res.*, 1971, 3, 45.
- (171) G. Polya, *Acta Math.*, 1937, 68, 145.
- (172) D. H. McDaniel, *Inorg. Chem.*, 1972, 11, 2678.
- (173) E. Ruch, W. Hasselbarth et B. Richter, *Theoret. chem. Acta*, 1966, 4, 287; *Theoret. chim. Acta*, 1970, 19, 288.
- (174) K. Mislow, *Accounts chem. Res.*, 1970, 3, 321.
- (175) M. Gielen, *Me. Vlaamse Chemische Vereniging*, 1969, p. 185.
- (176) R. S. Cahn, C. K. Ingold et V. Prelog, *Angew. chem. Ed. Int.*, 1966, 5, 385.
- (177) P. C. Lauterbur et F. Ramirez, *J. Amer. chem. Soc.*, 1968, 90, 6722.
- (178) F. Ramirez et I. Ugi, *Advances in physical Organic chemistry*, p. 26, vol. 9, Ed. V. Gold, Academic Press, 1971.
- (179) D. Gorenstein et F. H. Westheimer, *J. Amer. chem. Soc.*, 1970, 92, 634.
- (180) F. Ramirez, S. Pfohl, E. A. Tsohis, J. F. Pilot, C. P. Smith, I. Ugi, D. Marquarding, P. Gillespie et P. Hoffmann, *Phosphorus*, 1971, 7, 1.



- (181) R. F. Hudson et M. Green, *Angew. chem. Ed. Int.*, 1963, 2, 11.
- (182) H. A. Bent, *Chem. Rev.*, 1961, 61, 275.
- (183) E. L. Muetterties, W. Mähler et R. Schmutzler, *Inorg. chem.*, 1963, 2, 613.
- (184) R. E. Rundle, *Rec. chem. Prog.*, 1962, 23, 195.
- (185) R. Hoffmann, J. M. Howell et E. L. Muetterties, *J. Amer. chem. Soc.*, 1972, 94, 3047.
- (186) J. B. Florey et L. C. Cusachs, *J. Amer. chem. Soc.*, 1972, 94, 3040.
- (187) D. S. Brown, F. W. B. Einstein et D. G. Tuck, *Inorg. chem.*, 1969, 8, 14.
- (188) a) R. K. Oram et S. Trippett, *J. chem. Soc. Chem. Comm.*, 1972, p. 554.  
b) R. G. Cavell, D. D. Poulin, K. I. The et A. J. Tomlinson, *J. chem. Soc. Chem. Comm.*, 1974, p. 19.  
c) S. Bone, S. Trippett et P. J. Whittle, *J. chem. Soc. Perkin I*, 1974, p. 2125.
- (189) D. B. Denney, D. Z. Denney, C. D. Hall et K. L. Marsi, *J. Amer. chem. Soc.*, 1972, 94, 245.
- (190) N. J. De'Ath, D. Z. Denney et D. B. Denney, *J. chem. Soc. Chem. Comm.*, 1972, p. 272.
- (191) R. E. Dunmur, M. Murray, R. Schmutzler et D. Gagnaire, *Z. Naturforsch.*, 1970, 25b, 903.
- (192) O. Schlak, R. Schmutzler, R. K. Harris et M. Murray, *J. chem. Soc. Chem. Comm.*, 1973, p. 23.
- (193) F. Ramirez et I. Ugi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 453.
- (194) R. G. Pearson, *Hard and soft acids and bases, Benchmark papers in inorganic chemistry*, Dowden, Hutchinson and Ross Inc., J. Wiley, 1973.
- (195) Nguyen Trong Anh, *Actualité Chimique*, janvier 1974, p. 9.
- (196) a) J. Reuben, *Progress in N.M.R. Spectroscopy*, vol. 9. Part 1 : Paramagnetic Lanthanide shift Reagents in N.M.R. Spectroscopy : principles methodology and applications, Pergamon Press, 1973.  
b) D. Houalla, M. Sanchez et R. Wolf, *Org. Mag. Res.*, 1973, 5, 451.
- (197) H. S. Gutowski et C. J. Hoffmann, *Phys. Rev.*, 1950, 80, 110; *J. chem. Phys.*, 1951, 19, 1259.
- (198) R. S. Berry, *J. chem. Phys.*, 1960, 32, 933.
- (199) S. Brownstein, *Can. J. chem.*, 1967, 45, 1711.
- (200) J. D. Macomber, *J. Mag. Res.*, 1969, 1, 667.
- (201) P. Lazlo et P. J. Stang, *Spectroscopie Organique*, Hermann, Paris, 1972.
- (202) J. R. Shapley et J. A. Osborn, *Accounts chem. Res.*, 1973, 6, 305.
- (203) a) E. L. Muetterties, *Rec. chem. Prog.*, 1970, 31, 51.  
b) E. L. Muetterties, Stereochemical non rigidity : M.T.P. International Review of Sciences, série one, *Inorg. chem.*, 1972, 9, 37.  
c) E. L. Muetterties, *Accounts chem. Res.*, 1970, 3, 266.  
d) E. L. Muetterties, *Tetrahedron*, 1974, 30, 1595.
- (204) M. Gielen et N. Van Lautem, *Bull. Soc. chim. Belges*, 1970, 79, 679.
- (205) a) J. I. Musher, *J. Amer. chem. Soc.*, 1972, 94, 5662.  
b) J. I. Musher, *J. chem. Educ.*, 1974, 51, 94.
- (206) W. Hässelbarth et E. Ruch, *Theoret. chim. Acta*, 1973, 29, 259.
- (207) W. G. Klemperer, *J. Amer. chem. Soc.*, 1972, 94, 380; *J. Amer. chem. Soc.*, 1972, 94, 2105; *J. Amer. chem. Soc.*, 1972, 94, 6490; *J. Amer. chem. Soc.*, 1972, 94, 8360; *Inorg. chem.*, 1972, 11, 2668; *J. chem. Phys.*, 1972, 56, 5478.
- (208) J. Brocas, *Topics in current chemistry*, 1972, 32, 43.
- (209) P. Meakin, E. L. Muetterties et J. P. Jesson, *J. Amer. chem. Soc.*, 1972, 94, 5271.
- (210) J. I. Musher, *Inorg. Chem.*, 1972, 11, 2335.
- (211) J. I. Musher et W. C. Agosta, *J. Amer. chem. Soc.*, 1974, 96, 1320.
- (212) E. L. Muetterties, *J. Amer. chem. Soc.*, 1968, 90, 5097.
- (213) J. D. Dunitz et V. Prelog, *Angew. chem. Ed. Int.*, 1968, 7, 725.
- (214) M. Gielen et J. Nasielski, *Bull. Soc. chim. Belges*, 1969, 78, 339.
- (215) K. E. De Bruin, K. Naumann, G. Zon et K. Mislow, *J. Amer. chem. Soc.*, 1969, 91, 7031.
- (216) D. J. Cram, J. Day, D. R. Ragner, D. M. von Schirlitz, D. J. Duchamp et D. C. Garwood, *J. Amer. chem. Soc.*, 1970, 92, 7369.
- (217) A. T. Balaban, D. Fărcasiu et R. Banică, *Rec. Roum. chim.*, 1966, 11, 1205.
- (218) A. T. Balaban, *Chemical Applications of graph Theory*, Academic Press, New York, 1974.
- (219) D. H. Rouvray, *Chem. in Brit.*, 1974, 10, 11.
- (220) M. Gielen, M. Declercq et J. Nasielski, *J. Organometal. chem.*, 1969, 18, 217.
- (221) I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel et P. Gillespie, *Angew. chem. Ed. Inter.*, 1970, 9, 703 (voir page 725).
- (222) I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie et F. Ramirez, *Accounts chem. Res.*, 1971, 4, 288.
- (223) I. Ugi et F. Ramirez, *Chem. in Britain*, 1972, 8, 198.
- (224) R. Escale et J. Verducci, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 1203.
- (225) L. V. Nesterov, *Bull. Academy of Sciences U.S.S.R., Chem. Sciences*, 1972, p. 2659.
- (226) F. Ramirez, A. V. Patwardhan, H. J. Kugler et C. P. Smith, *Tetrah.*, 1968, 24, 2275.
- (227) R. Burgada, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 347.
- (228) F. H. Westheimer, *Accounts chem. Res.*, 1968, 1, 70.
- (229) F. Ramirez, *Accounts chem. Res.*, 1968, 1, 168.
- (230) F. Ramirez, J. F. Pilot et C. P. Smith, *Tetrah.*, 1968, 24, 3735.
- (231) F. Ramirez, S. Lee, P. Stern, I. Ugi et P. Gillespie, *Phosphorus*, 1974, 4, 21.
- (232) E. L. Muetterties et W. D. Phillips, *J. Amer. chem. Soc.*, 1959, 81, 1084.
- (233) T. A. Fursch, D. S. Dierdorf et A. H. Cowley, *J. Amer. chem. Soc.*, 1970, 92, 5759.
- (234) J. I. Musher, *Tetrah. Lett.*, 1973, p. 1093.
- (235) E. L. Muetterties et L. J. Guggenberger, *J. Amer. chem. Soc.*, 1972, 94, 8046.
- (236) S. S. Eaton et G. R. Eaton, *J. Amer. chem. Soc.*, 1973, 95, 1825.
- (237) M. C. Palazotto et L. H. Pignolet, *J. chem. Soc. Chem. Com.*, 1972, p. 6.
- (238) B. Jurado et C. S. Springer Jr., *J. chem. Soc. Chem. Com.*, 1971, p. 85.
- (239) W. S. Sheldrick, *J. chem. Soc. Dalton*, 1974, p. 1402.
- (240) G. Binsch, *Topics in stereochemistry*, Ed. by E. L. Eliel et N. L. Allinger, Interscience, New York, 1968, 3, 97.
- (241) J. P. Jesson et P. Meakin, *Accounts chem. Res.*, 1973, 6, 269.
- (242) a) G. M. Whitesides et H. L. Mitchell, *J. Amer. chem. Soc.*, 1969, 91, 5384.  
b) M. Eisenhut, H. L. Mitchell, D. D. Traficante, R. J. Kaufman, J. M. Deutch et G. M. Whitesides, *J. Amer. chem. Soc.*, 1974, 96, 5385.
- (243) a) G. M. Whitesides et W. M. Bunting, *J. Amer. chem. Soc.*, 1967, 89, 6801.  
b) G. M. Whitesides, M. Eisenhut et W. M. Bunting, *J. Amer. chem. Soc.*, 1974, 96, 5398.
- (244) a) D. Bernard et R. Burgada, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1972, C, 274, 888.  
b) D. Bernard et R. Burgada, *Tetrah.*, 1975, 31, 797.
- (245) R. Burgada, M. Bon et F. Mathis, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1967, 265, 1499.
- (246) a) A. Kläebe, J. F. Brazier, F. Mathis et R. Wolf, *Tetrah. Lett.*, 1972, p. 4367.  
b) R. Contreras, J. F. Brazier, A. Kläebe et R. Wolf, *Phosphorus*, 1972, 2, 67.  
c) A. Kläebe, A. Carrelhas-Cachapaz, J. F. Brazier et R. Wolf, *J. chem. Soc. Perkin II*, 1974, p. 1668.
- (247) D. Bernard et R. Burgada, *Phosphorus*, 1974, 3, 187.
- (248) D. Houalla, R. Wolf, D. Gagnaire et J. B. Robert, *J. chem. Soc. Chem. Com.*, 1969, p. 443.
- (249) D. Bernard et R. Burgada, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1970, C, 271, 418.
- (250) P. Gillespie, F. Ramirez, I. Ugi et D. Marquarding, *Angew. chem. Ed. Int.*, 1973, 12, 91.
- (251) M. Gielen, *Ind. chim. Belg.*, 1971, 36, 815.
- (252) R. C. Tolman, *Phys. Rev.*, 1924, 23, 699.
- (253) G. Zon et K. Mislow, *Topics in current chemistry*, 1970, 19, 61.
- (254) K. Mislow, *Pure and Applied Chem.*, 1971, 25, 549.
- (255) D. B. Boyd, *J. Amer. chem. Soc.*, 1969, 91, 1200.
- (256) P. C. Haake et F. H. Westheimer, *J. Amer. chem. Soc.*, 1961, 83, 1102.
- (257) E. A. Dennis et F. H. Westheimer, *J. Amer. chem. Soc.*, 1966, 88, 3432.
- (258) W. E. McEwen, K. E. Kumli, A. Blade-Font, M. Zanger et C. A. Vanderwerf, *J. Amer. chem. Soc.*, 1964, 86, 2378.
- (259) S. E. Cremer et B. C. Triverdi, *J. Amer. chem. Soc.*, 1969, 91, 7200.
- (260) W. Hawes et S. Trippett, *J. chem. Soc.*, 1969, C, p. 1465.
- (261) J. R. Corfield, M. J. P. Harger, J. R. Shutt et S. Trippett, *J. chem. Soc.*, 1970, C, p. 1855.
- (262) G. Aksnes et K. Bergesen, *Acta chem. Scand.*, 1966, 20, 2508.
- (263) G. Aksnes et L. J. Brudvik, *Acta chem. Scand.*, 1967, 21, 745.
- (264) K. L. Marsi, *J. Amer. chem. Soc.*, 1969, 91, 4724.
- (265) W. Egan, G. Chauvière, K. Mislow, R. T. Clark et K. L. Marsi, *J. chem. Soc. Chem. Com.*, 1970, p. 733.
- (266) R. H. Prince, Nucleophilic Displacement at some main group Elements : M.T.P. International Review of Sciences, *Inorg. chem.*, série one, 1972, 9, 353.

## Principe et applications de la méthode ESCA \*

par P. Abélard et V. Gabis,  
(Institut de Recherche « Ressources et Matériaux Minéraux »,  
Université d'Orléans)



P. Abélard



V. Gabis

Lorsque la matière est excitée par un rayonnement électromagnétique suffisamment énergétique, on observe l'émission d'électrons. La technique E.S.C.A. permet l'étude du spectre énergétique de ces électrons (Figure 1).

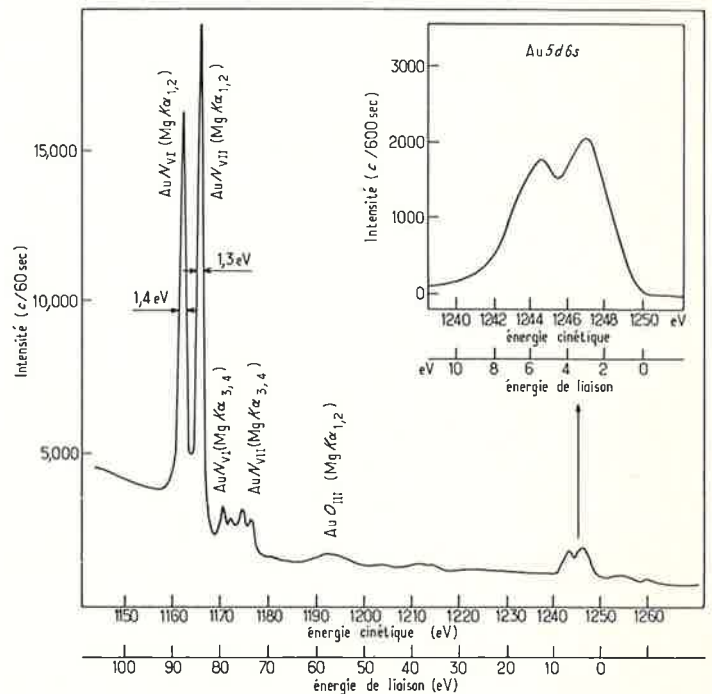


Figure 1.

Spectre d'un échantillon d'or excité par le rayonnement K $\alpha$  du magnésium. On observe les pics N<sub>VI</sub>, N<sub>VII</sub> ainsi que la structure de bande (voir encadré) réf. 8.

\* Cette série de trois conférences sur l'E.S.C.A., présentées au cours d'une journée d'étude le 3 octobre 1974 à Orléans, complète l'excellent article de J. P. Contour, publié dans *L'actualité chimique* du mois de septembre 1973.



# I. Nature des spectres ESCA

Les spectres d'électrons peuvent avoir plusieurs origines :

## I.1. Processus photoélectrique

Dans ce processus, un électron d'une couche atomique, absorbant un quantum d'énergie  $h\nu$ , devient libre, laissant dans l'atome un état inoccupé. On peut ainsi exciter les électrons des niveaux d'énergie compris entre 0 et  $h\nu$ . (Figure 2).

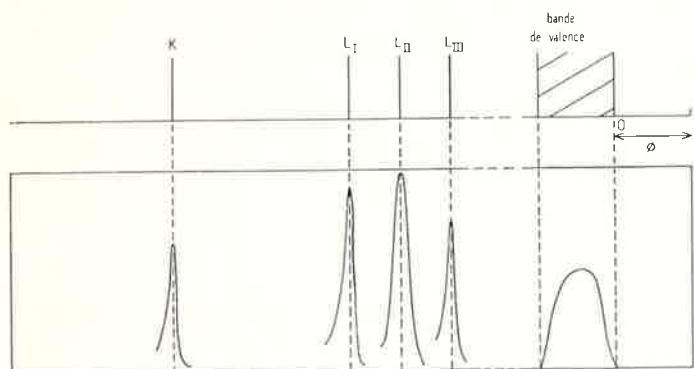


Figure 2. Interprétation d'un spectre ESCA.

Ainsi les radiations U.V. permettent essentiellement l'étude des niveaux de valence. On parle alors de U.P.S. (U.V. photoelectron Spectroscopy) ou de PES (Photoelectron Spectroscopy of Outer Shells) car l'énergie  $h\nu$  est limitée à 40 eV. Le rayonnement X permet l'étude de tous les niveaux atomiques; on parle alors de X.P.S. (X Ray Photoelectron Spectroscopy) ou de P.E.S.I.S. (Photoelectron Spectroscopy of Inner Shells).

## I.2. Processus Auger

L'atome étant excité, il existe deux processus de desexcitation (Figure 3) : le processus de fluorescence X; le processus Auger. Dans ce dernier processus, le surplus d'énergie de l'atome excité permet l'excitation d'un deuxième électron avec retour de l'atome

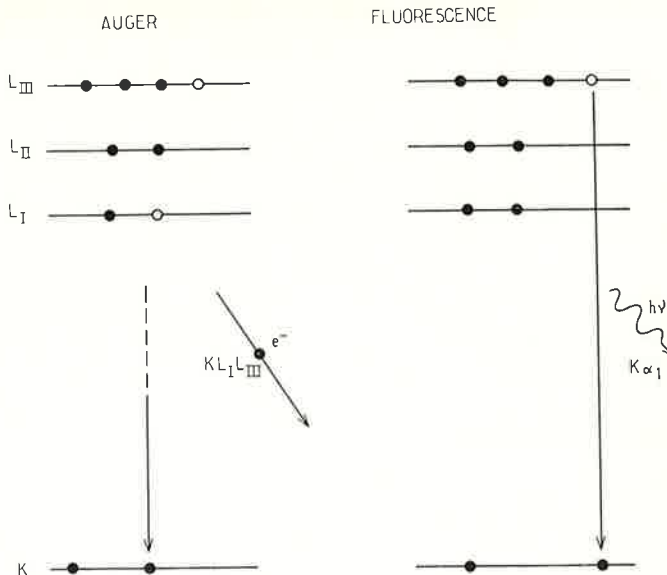


Figure 3. Processus de desexcitation.

dans un état stable. Ce processus ne dépend donc pas de l'énergie de la radiation incidente. L'importance relative des deux processus dépend du numéro atomique de l'élément considéré (Figure 4). En ce sens, spectroscopie Auger et fluorescence X sont complémentaires.

Au total, la technique E.S.C.A. permet de mesurer l'énergie des différents niveaux atomiques.

Chaque atome peut ainsi être identifié à partir de l'ensemble de ses niveaux. L'E.S.C.A. est donc une technique d'analyse.

Il est aussi possible d'étudier le déplacement des niveaux dû à l'environnement de l'atome et ainsi de mieux connaître la nature des liaisons dans une molécule, un liquide, un solide.

Enfin, l'E.S.C.A. est une méthode d'analyse de la surface car les électrons émis, proviennent essentiellement de la surface de l'échantillon

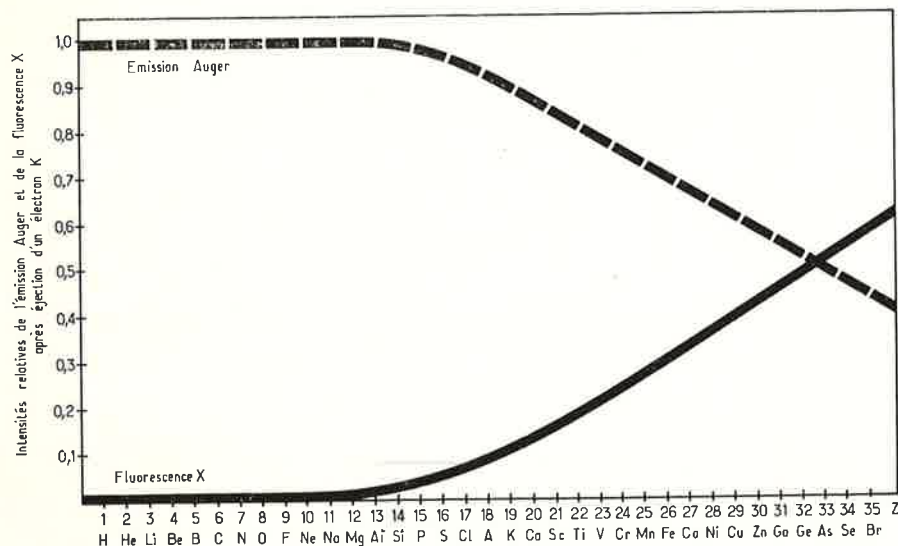


Figure 4. Intensités respectives des rayonnements de fluorescence et de l'émission Auger. Réf. 9.

## II. La technique E.S.C.A.

Un appareil E.S.C.A. se compose de trois parties (Figure 5) : une source excitatrice, une chambre où est introduit l'échantillon, un système d'analyse et de comptage des électrons émis. Afin que le libre parcours moyen de l'électron soit suffisamment grand, la pression dans l'appareil doit être inférieure à  $10^{-6}$  torr.

### II.1. La source excitatrice

Actuellement, deux types de sources sont couramment utilisées : a. les sources U.V. (0-40 eV). Le gaz est en général de l'hélium. L'hélium excité émet deux radiations d'énergie respective 21,2 eV et 40,8 eV. La résolution est alors très bonne et permet ainsi l'étude de la structure fine des niveaux de valence (Réf. 10).

b. les sources de rayonnement  $XK\alpha$ . L'utilisation très fréquente d'anticathode en aluminium ou en magnésium résulte d'un compromis : le rayonnement émis est suffisamment énergétique pour étudier de nombreux niveaux (l'énergie est une fonction croissante du numéro atomique) et la largeur à mi-hauteur du rayonnement est encore acceptable (0,8 eV).

Le tableau 1 récapitule les principales sources utilisées.

### II.2. L'échantillon

L'échantillon étudié est en général sous forme solide ou gazeuse. Les quantités de produits analysés sont faibles : volume de gaz de l'ordre du  $cm^3$ , surface de l'échantillon solide de 10 à 50  $mm^2$ . Il est en général facile de porter l'échantillon à basse température (tempé-

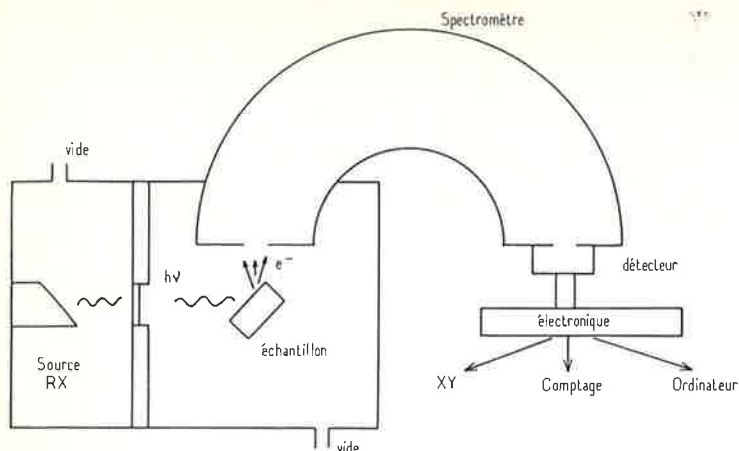


Figure 5.  
Schéma d'une installation ESCA.

Tableau 1.

Sources X	Énergie (eV)
Mg Kα	1253,6
Al Kα	1486,6
Na Kα	1041,0
Ag Kα	22,162,9
Cu Kα	8048
Cr Kα	5415
Mo Kα	17,479,3
Sources V.U.V.	
He(I)	21,2
He(II)	40,8
Lyman α	10,2
Ne(I)	16,65-16,83 (doublet)
Ar(I)	11,62-11,83 (doublet)
Xe(I)	9,55- 8,42 (doublet)
Kr(I)	10,02-10,63 (doublet)

ature de l'azote liquide par exemple) ou moyenne température (200-400 °C).

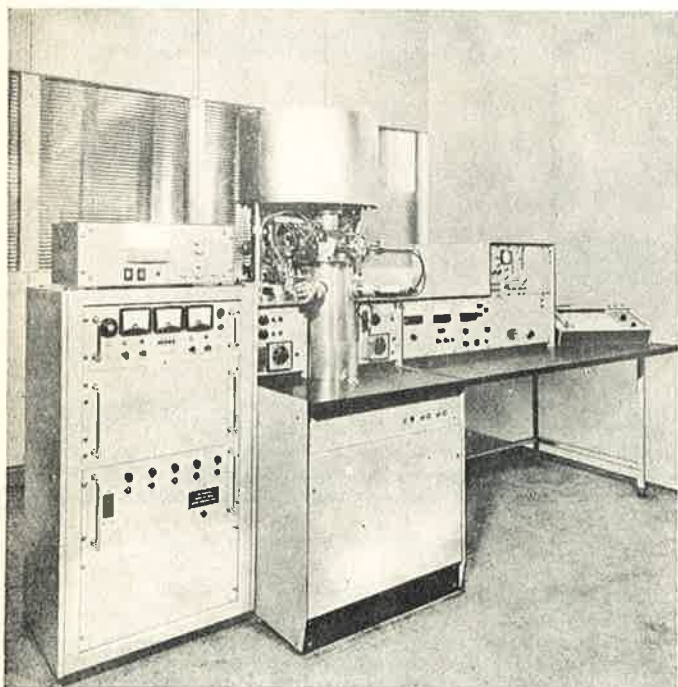
### II.2.1. L'échantillon est gazeux

Un système de pompage différentiel permet de maintenir la pression du gaz à  $10^{-2}$  torr.

Le niveau zéro d'énergie est alors celui du vide (ou encore de l'électron libre au repos). La loi de conservation de l'énergie permet d'écrire

$$h\nu = E_c + E_l^v$$

où  $E_c$  est l'énergie cinétique de l'électron et  $E_l^v$  son énergie de liaison dans l'atome. C'est ce même niveau zéro qui est utilisé dans des calculs théoriques.



Appareillage ESCA.

### II.2.2. L'échantillon est solide

Un ultravide (U.H.V.) est souvent nécessaire afin d'éviter toute contamination de la surface (Tableau 2).

Tableau 2.

Pression (torr)	Temps de contamination
$10^{-3}$ - $10^{-6}$	1 seconde
$10^{-6}$ - $10^{-8}$	1 minute
$< 10^{-9}$	1 heure

L'échantillon est porté à un potentiel fixe pendant la mesure en connectant échantillon et spectromètre à la masse. Il faut alors distinguer entre échantillons conducteurs et isolants.

Dans le premier cas, il y a égalisation des niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre, le niveau de Fermi étant le niveau d'énergie occupé par des électrons, le plus élevé. Celui-ci est alors choisi comme niveau zéro (Figure 6). Le travail de sortie de l'électron, de l'échantillon est différent de celui du spectromètre. Cela se traduit par une accélération de l'électron lorsqu'il passe de la surface de l'échantillon dans le spectromètre. Son énergie cinétique initiale  $E_c^v$  devient

$$E_c = E_c^v + \phi_{\text{échantillon}} - \phi_{\text{spectromètre}}$$

où  $\phi$  est le travail de sortie. L'équation de conservation de l'énergie devient :

$$h\nu = E_c + E_l^f(k) + \phi_{\text{spectromètre}}$$

$\phi_{\text{spectromètre}}$  est une constante de l'appareil. Par ailleurs

$$E_l^v = E_l^f + \phi_{\text{échantillon}}$$

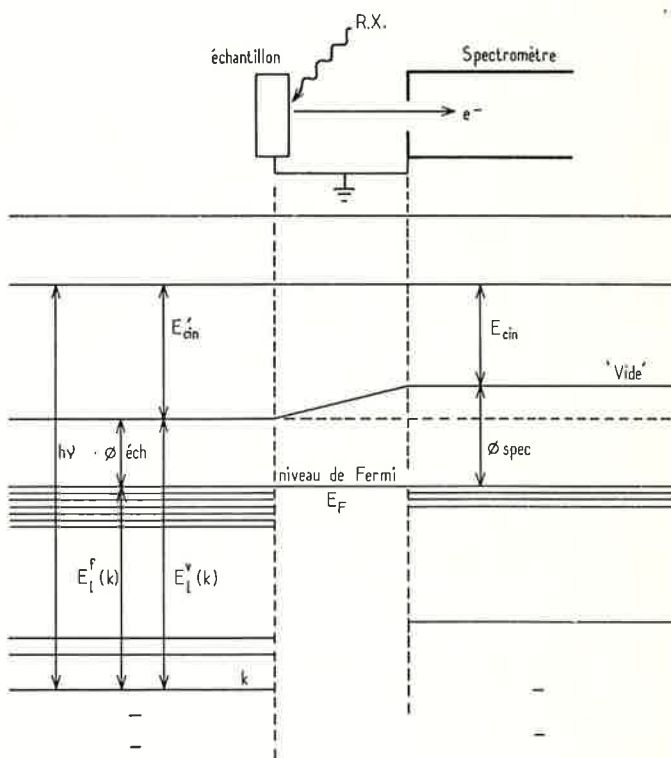


Figure 6.  
Diagramme des niveaux d'énergie d'un solide métallique relié à la masse du spectromètre.

Malheureusement  $\phi_{\text{échantillon}}$  dépend beaucoup de l'état de surface et est en général inconnu.

Dans le cas d'isolants, l'émission d'un grand nombre d'électrons charge la surface de l'échantillon positivement. Des mesures absolues sont alors difficiles à effectuer et l'emploi d'un étalon est nécessaire (évaporation d'or en surface ou utilisation du carbone de contamination). Souvent on procède à des mesures relatives sur une série de corps aux propriétés voisines.

### II.2.3. Profondeur d'extraction

L'épaisseur de la région irradiée par le rayonnement X est importante, de l'ordre de quelques milliers d'Angströms. Les électrons libérés dans



la profondeur de l'échantillon subissent de nombreux chocs inélastiques dans la matière et ne contribuent donc pas à l'intensité des pics. Les électrons « efficaces » proviennent au maximum des cent premiers Angströms de l'échantillon comme l'ont montré de nombreuses

### III. Applications

Elles sont très nombreuses; en voici quelques-unes :

#### III.1. Analyse élémentaire

Il est possible de montrer que l'intensité d'un pic E.S.C.A. est proportionnelle à  $n$  : densité d'atomes émetteurs,  $\tau$  : section efficace du processus d'émission, et  $\lambda$  : parcours moyen de l'électron dans la matière. En général, il s'agit d'une analyse de surface. Une analyse de volume est toutefois possible, à condition que la surface soit suffisamment représentative du volume de l'échantillon ( $\lambda$  grand). Avec une sensibilité de l'ordre de 0.1 % l'E.S.C.A. ne permet pas la mesure d'éléments en trace. Par ailleurs, l'E.S.C.A. présente deux avantages :

l'E.S.C.A. est sensible pratiquement à tous les éléments du tableau périodique.

l'E.S.C.A. donne des indications sur l'état chimique de l'élément considéré (état de valence par exemple). A ce titre, citons l'étude faite sur un mélange d'oxydes du molybdène  $\text{MoO}_2 - \text{MoO}_3$  (Figure 7).

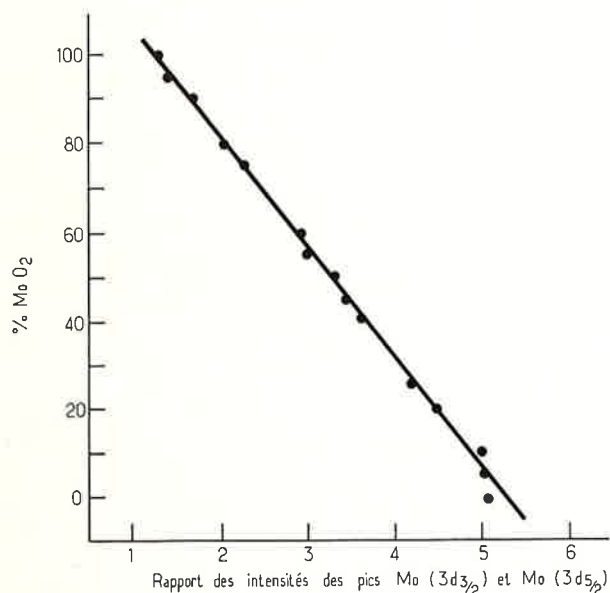


Figure 7.

Courbe d'étalonnage permettant de mesurer la concentration en  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  dans un mélange  $\text{MoO}_2 - \text{MoO}_3$ . (En abscisse est porté le rapport des intensités de 2 pics du Molybdène distants de 4,7 eV.) Réf. 11.

#### III.2. Calculs quantiques

La mesure des énergies des différents niveaux atomiques ou moléculaires (corps à l'état gazeux) permet de tester différents modèles, différentes approximations quantiques. Dans le tableau 3 sont comparés résultats théoriques et expérimentaux pour le néon et le méthane;  $\epsilon_{1s}$  représente l'énergie du niveau 1s calculée à partir du théorème de Koopmann;  $E_i^\dagger$  est l'énergie de relaxation de l'atome ionisé après émission d'un électron;  $E_c$  et  $E_r$  sont des corrections dues aux effets de corrélation et à l'effet relativiste.

Tableau 3 (unités eV).

	Ne Réf. 17	CH 4 Réf. 18
$\epsilon_{1s}$	891,7	305,0
$E_i^\dagger$	- 23,1	- 14,1
$\Delta E_c$	0,6	- 0,1
$\Delta E_r$	0,8	0,1
Total	870,2	290,9 - 0,2 (vibrations)
Mesure Exp	870,1-870,2	290,6-290,7

#### III.3. Cristalochimie

L'E.S.C.A. permet de distinguer entre les différentes liaisons d'un certain élément dans une molécule ou un solide. En général est étudiée

mesures. La profondeur d'extraction de ces électrons efficaces dépend à la fois de l'élément considéré et de leur énergie cinétique. De façon générale, des électrons rapides extraits d'éléments de numéro atomique peu élevé reflètent les propriétés de volume ou de semi-surface.

une série de composés voisins ayant en commun un même élément. Ainsi ont été mesurés les déplacements des niveaux 1s du carbone et  $2p_{3/2}$  du chlore dans des dérivés chlorés  $\text{CCl}_3\text{X}$  du méthane (Figure 8).

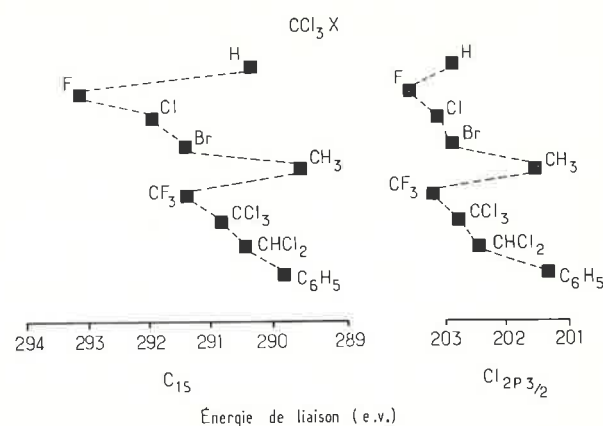


Figure 8.  
Déplacements des pics  $\text{C}_{1s}$  et  $\text{Cl}_{2p_{3/2}}$  dans les composés  $\text{CCl}_3\text{X}$ . Réf. 12.

Il est alors intéressant de corréliser les déplacements observés avec une autre grandeur caractéristique de la liaison chimique. Plusieurs corrélations sont possibles.

#### III.3.1. Corrélations empiriques.

Ainsi, on a pu observer la corrélation suivante :

$$E_i(\text{C}_{1s}) - E_i(\text{C}_{1s} \text{ dans } \text{CH}_4) = \text{cte} \sum (X_i - X_H)$$

où  $X_i$  est l'électronégativité du  $i^{\text{ème}}$  ligand,  $X_H$ , l'électronégativité de l'hydrogène (Figure 9).

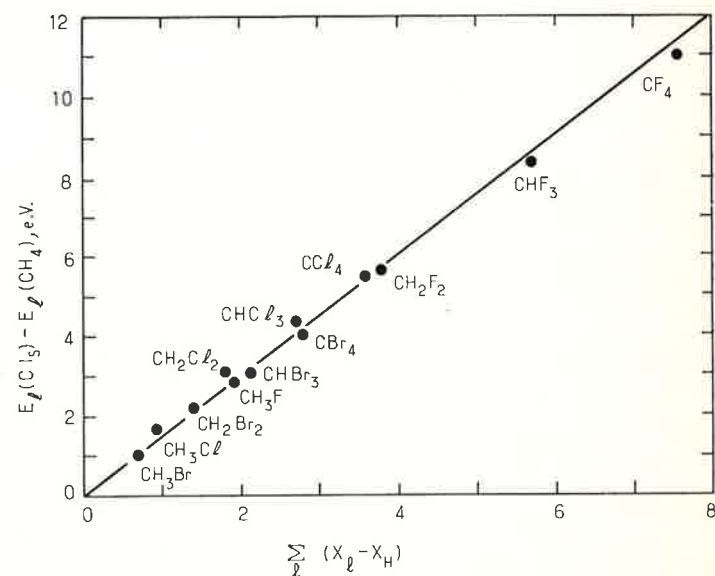


Figure 9.  
Corrélation empirique (voir texte et Réf. 13, Réf. 14).

Citons encore l'étude de Urch et Murphy portant sur les aluminosilicates. Ils ont établi une corrélation entre la longueur de la liaison  $\text{Al}-\text{O}$  et le déplacement du pic  $\text{Al}2p$  (Figure 10).

Le déplacement des pics dépend aussi du nombre de coordination de l'élément considéré. Ceci a été mis à profit pour déterminer la coordinance de l'aluminium (16) et du magnésium (17) dans un certain nombre de minéraux.

#### III.3.2. Charge formelle

Le concept d'électronégativité en général ne permet pas une bonne corrélation. On préfère associer à l'élément étudié une charge formelle qui dépend de ses liaisons avec les différents ligands. On démontre

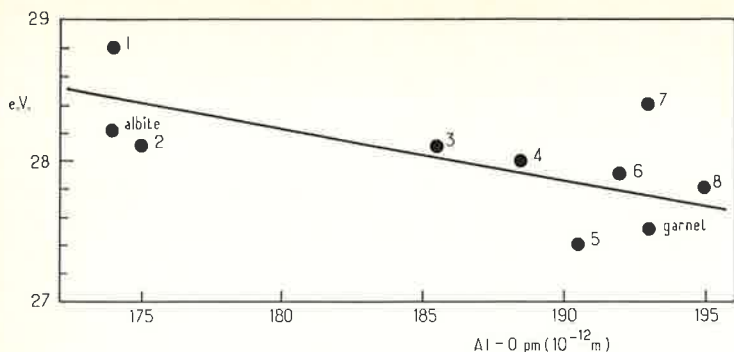


Figure 10. Différence d'énergie entre les pics  $Si_{2p}$  et  $Al_{2p}$  en fonction de la longueur de la liaison Al — O.

(1 microcline; 2 anorthite; 3 sillimanite; 4 pyrope; 5 disthène; 6  $\alpha$ -alumine; 7 spinelle; 8 grossulaire). Réf. 15.

alors que le déplacement en énergie du niveau  $k$  de l'élément A est donné par :

$$\Delta E_p^k = C_A q_A + \frac{\sum q_B}{R_{AB}} + E_0$$

$C_A$  est une constante proportionnelle à l'intégrale d'échange entre l'électron  $k$  et les électrons de valence. Les charges  $q_A$ ,  $q_B$  peuvent être calculées théoriquement (M.O., S.C.F., C.N.D.O., : Molecular Orbital, Self Consistent Field, with Complete Neglect of Differential Overlap) (Figure 11) ou déterminées de façon self consistant à partir d'un nombre suffisant de composés.

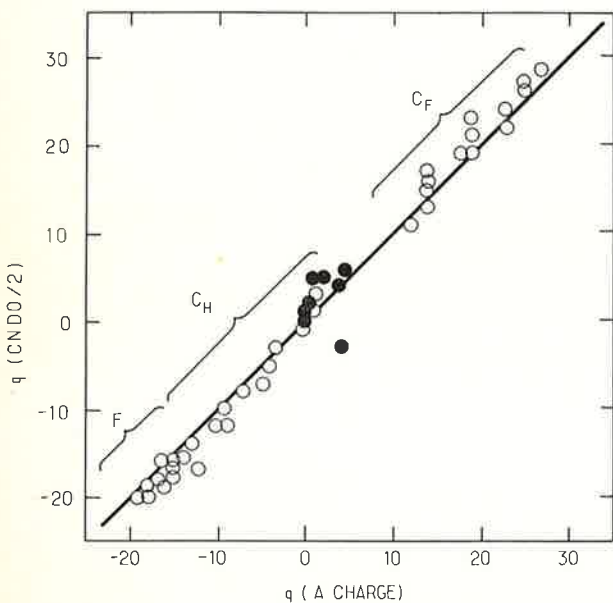


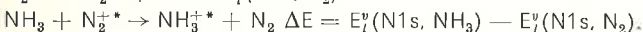
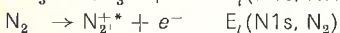
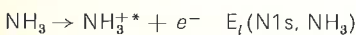
Figure 11. Charges atomiques calculés et mesurés ( $q$  (ACHARGE)) pour différents benzènes fluorés; Réf. 18.

### III.3.3. Approche thermodynamique.

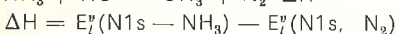
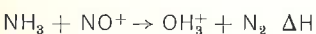
Une approche thermodynamique est aussi possible à condition de faire l'hypothèse suivante :

Un atome de charge atomique  $Z$ , ayant émis un électron interne se comporte pour ce qui est de ses liaisons chimiques comme un atome de charge  $(Z + 1)$ .

On indiquera par un astérisque qu'un électron  $1s$  a été émis. Considérant des composés de l'azote par exemple, on peut écrire les réactions chimiques suivantes :



Supposant que  $N^{6+}$  se comporte comme  $O^{6+}$ , la dernière équation devient :



Cette relation est bien vérifiée (Figure 12).

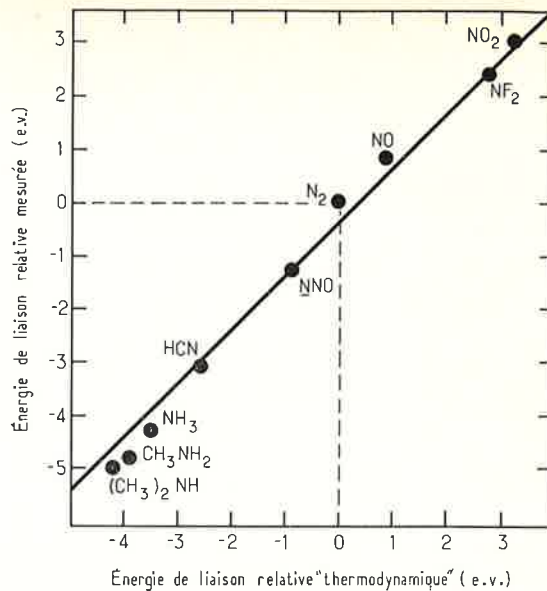


Figure 12. Interprétation thermodynamique pour un certain nombre de composés de l'azote. (L'énergie du pic de l'azote  $1s$  est repérée par rapport au pic de l'azote  $1s$  dans  $N_2$ ). Réf. 19.

On peut donc penser utiliser l'E.S.C.A. pour obtenir certaines données thermodynamiques.

### III.4. Bande de valence

Il est possible aussi de mesurer la densité d'états  $\rho(E)$  dans la bande de valence (Figure 13). L'interprétation est particulièrement simple si l'on utilise les R.X. comme source excitatrice. L'intensité du rayonnement est alors donnée par

$$I(E) \sim \int \rho(E') L(E - E') dE'$$

$L(E)$  est une fonction d'élargissement des raies déterminée expérimentalement.

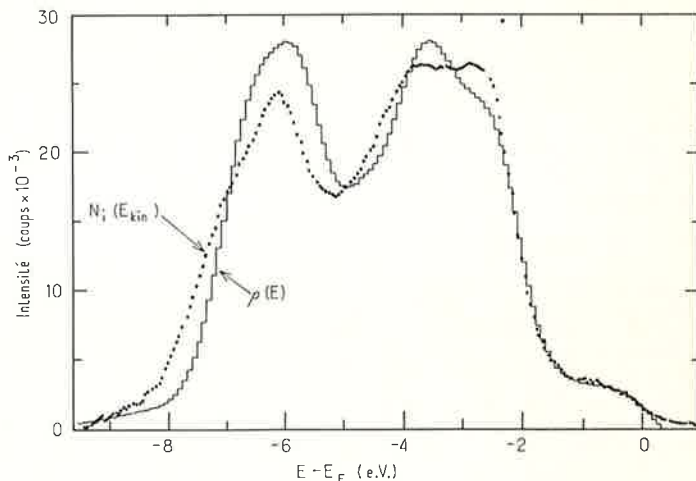


Figure 13. Spectre de la bande de valence de l'or obtenu en utilisant un monochromateur. La courbe  $\rho(E)$  est une courbe théorique. Réf. 20.

### III.5. Étude des surfaces

Comme on l'a vu, la majorité des atomes émetteurs sont situés en surface. L'E.S.C.A. est donc une technique d'analyse des surfaces très sensible. Ainsi moins de 0,2 % d'une couche monoatomique d'atomes lourds a été détecté soit de l'ordre de  $10^{12}$  atomes. De plus l'étude des déplacements des pics permet là encore de connaître l'état de liaison de l'atome considéré.

#### III.5.1. Étude de gaz adsorbés

L'étude à l'E.S.C.A. de gaz adsorbés, le plus souvent à la surface de métaux, permet d'étudier, d'une part la distribution semi-quantitative des atomes adsorbés en fonction de la profondeur, d'autre part, de suivre l'évolution des liaisons chimiques des atomes adsorbés au fur et à mesure de l'adsorption. Ainsi après adsorption de sept couches monoatomiques d'oxygène à la surface du molybdène, on observe la formation de  $MoO_3$  (Figure 14).



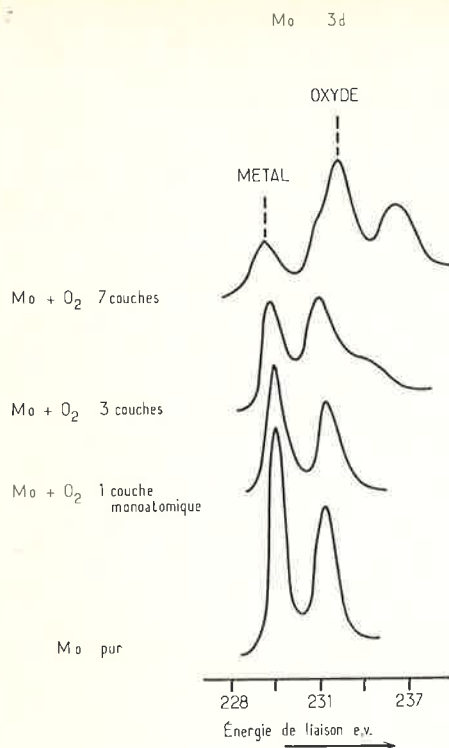


Figure 14. Évolution du pic 3d du Molybdène après adsorption de couches monoatomiques d'oxygène en surface. Rég. 21.

### III.5.2. Étude de surfaces métalliques oxydées

L'épaisseur de la couche étudiée est en général plus grande que la profondeur d'extraction des électrons. Il est alors très intéressant d'utiliser le décapage ionique pour obtenir un profil quantitatif de la concentration d'oxyde en fonction de la profondeur. On observe le plus souvent que le décapage par argon s'accompagne d'une réduction de l'oxyde étudié. L'emploi d'oxygène en place de

l'argon élimine cet effet. Ainsi dans une étude du molybdène, on observe la réduction de  $\text{MoO}_3$  en  $\text{MoO}_2$ . Plus précisément, on observe tout d'abord une série d'oxydes intermédiaires  $\text{MoO}_x$  ( $x$  entre 2 et 3) donnant naissance à un large pic E.S.C.A. (Tableau 4 et Figure 15). On note la présence de ces mêmes oxydes  $\text{MoO}_x$  à la surface de molybdène commercial.

Tableau 4.

	Mo	$\text{MoO}_2$	$\text{MoO}_x$	$\text{MoO}_3$
Énergie de liaison (eV)				
Mo $3d_{5/2}$	228	229,3	231,2	231,2
Mo $3d_{3/2}$	231,2	232,4	234,3	235,5
O 1 s		530,7	~ 530,7	530,3
Largeur à mi-hauteur (pics Mo 3d)	$1,3 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$

### III.5.3. La catalyse

Nous en donnerons brièvement un exemple (23). Il s'agit d'un catalyseur de désulfuration des pétroles. Un substrat d'alumine est imprégné de sels de cobalt et de molybdène (catalyseur N : 3,3 % CoO, 11,2 %  $\text{MoO}_3$ , pourcentages en masse) puis calciné à une température de l'ordre de 500 °C. L'étude à l'E.S.C.A. de ce catalyseur a permis de montrer que les liaisons chimiques du molybdène et du cobalt en surface sont celles du molybdène et du cobalt dans les oxydes  $\text{MoO}_3$  et  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . En laboratoire, la désulfuration est simulée par le passage d'un courant  $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2$  dans les proportions 15-85. On constate alors que le pic du molybdène se déplace dans une zone caractéristique de  $\text{MoS}_2$  (Figure 16, a, b) ; par contre une partie seulement du cobalt est sulfurisée. Cette forme sulfurée est d'ailleurs peu stable et facilement réoxydable à l'air (Figure 16, c). Les auteurs concluent qu'au cours de la calcination une partie du cobalt a effectivement formé une phase  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , phase qui assure la stabilité de ce catalyseur

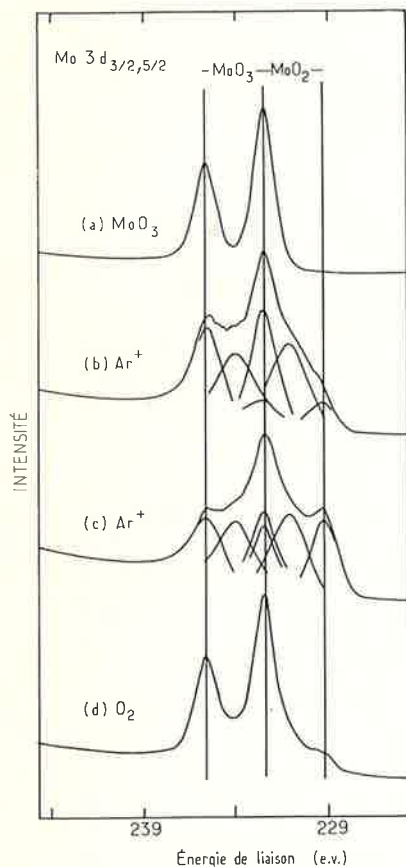


Figure 15. a) Évolution des pics  $3d_{3/2}$  et  $3d_{5/2}$  du Molybdène après décapage ionique. b) 400 eV  $\text{Ar}^+$  (2 A, 5 mn). c) 400 eV  $\text{Ar}^+$  (5 A, 5 mn). d)  $\text{O}_2$  in situ (100 torr, 5 mn) Réf. 22.

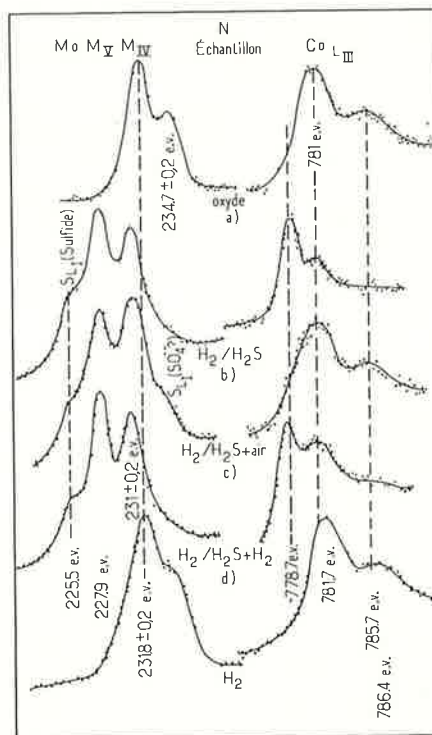


Figure 16. Évolution des pics M ( $3d_{3/2}$ ) et M ( $3d_{5/2}$ ) du Molybdène et L du Cobalt après différents traitements [(a) oxyde avant traitement; (b) réaction à 400 °C dans une atmosphère  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ ; (c) mêmes conditions qu'en (b) suivi d'un passage à l'air humide; (d) mêmes conditions qu'en (b) suivi d'un passage en atmosphère d'hydrogène. Réf. 23].

### III.6. Applications industrielles

Elles sont très nombreuses. L'E.S.C.A. en particulier donne rapidement des résultats qualitatifs. Les domaines d'applications sont variés : la catalyse, l'analyse élémentaire d'éléments en surface, la corrosion, la structure de bandes des semi-conducteurs, l'étude de la lubrification de pièces métalliques, l'étude des surfaces de fractures effectuées in situ par exemple.

Dans cette revue sommaire, nous avons surtout cité des travaux d'auteurs utilisant le rayonnement X comme source excitatrice. La matière peut aussi être excitée par un rayonnement U.V. ou par un bombardement d'électrons.

De même, il est possible d'étudier non seulement les pics de photo-électrons mais aussi les pics Auger et de nombreux effets secondaires (multiplets, shake up, shake off, plasmons). Pour plus de détails, on peut se référer à différents ouvrages généraux cités en référence.

## Bibliographie

- (1) E.S.C.A. atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy, K. Siegbahn *et al.*, Upsala 1967.
- (2) E.S.C.A. applied to free molecules, K. Siegbahn *et al.*, North Holland Publish Comp., Amsterdam.
- (3) Photoelectron Spectroscopy, A. D. Baker, D. Betteridge, 1972, Pergamon Press Oxford.
- (4) Electron emission spectroscopy, *Proced. of N.A.T.O. Summer Institute held at the University of Gent, Belgium*, W. Dekeyser *et al.*, 1973, D. Reidel Publish. Comp. Dordrecht, Holland.
- (5) X Ray spectroscopy, S. B. M. Magström *et al.*, chap. 8, X Ray photo-electron spectroscopy, 1974, McGraw-Hill, New York.
- (6) Electron spectroscopy, *Proceed. of an Intern. Conf. held at*

Asilomar Pacific Grove Calif, 1972, North Holland. Publish comp., Amsterdam.

- (7) Electron spectroscopy, *Proceed. of an Inter. Conf. held at Namur Belgium 1974*, Elsevier, Amsterdam.
- (8) K. Siegbahn, 1967, Réf. 1, p. 15.
- (9) K. Siegbahn, 1967, Réf. 1, p. 36.
- (10) K. Siegbahn, 1974, Réf. 7, p. 3.
- (11) W. E. Swarth and D. M. Hercules, *Anal. Chem.*, 1971, **43**, 1774.
- (12) D. T. Clark, 1972, Réf. 4, p. 411.
- (13) D. A. Shirley, *Adv. Chem. Phys.*, Vol. 23 (ed. par I. Prigogine et S. A. Rice).
- (14) T. D. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 4184.
- (15) D. S. Urch et S. Murphy, 1974, Réf. 7, p. 167.
- (16) D. E. Day, *Nature*, 1963, **200**, 649.
- (17) F. Freund et M. Hamich, *Z. Anorg. All Chemie*, 1971, **385**, 209.
- (18) D. W. Davis, D. A. Shirley et T. D. Thomas, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 671.
- (19) W. L. Jolly, 1972, Réf. 6, p. 629.
- (20) D. A. Shirley, 1972, Réf. 6, p. 603.
- (21) C. R. Brundle, 1974, Réf. 7, p. 291.
- (22) K. S. Kim *et al.*, 1974, Réf. 7, p. 351.
- (23) R. M. Friedman *et al.*, 1974, Réf. 7, p. 437.
- (24) C. M. Moser *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1971, **12**, 230.
- (25) W. Meyer, *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 1017.

# Édition française des règles de nomenclature pour la chimie inorganique

Un numéro spécial de 64 pages du « Bulletin », édité par la Société Chimique de France, présentant les règles formulées, en 1970, par la Commission de nomenclature en chimie inorganique de l'I.U.P.A.C.

Prix : 30 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.



# Recherches. Développement. Appareils. Produits nouveaux...

## L'emploi des sels minéraux d'étain dans l'industrie \*

La production mondiale de sels d'étain augmente régulièrement et nécessite chaque année une quantité de métal estimée à 12 000 ou 14 000 tonnes, ce qui représente plus de 5 % des besoins du marché. La croissance industrielle des sels d'étain depuis un quart de siècle fut considérablement plus rapide que celle de toute autre industrie utilisant ce métal en grande quantité. La consommation annuelle de sels d'étain au cours de ces vingt-cinq années a plus que triplé et presque quadruplé, avec un taux moyen annuel de croissance de 7 à 8 %. L'élévation des besoins de cette industrie, grande consommatrice de métal de récupération, entraîne une consommation de plus en plus grande d'étain primaire.

Cet article, qui passe en revue les emplois usuels des sels minéraux d'étain dans l'industrie, met l'accent sur leur évolution récente et montre comment ils complètent l'exploitation industrielle croissante des organo-étains.

On distingue les emplois directs et indirects des sels minéraux d'étain dans les applications industrielles. Les seconds concernent les solutions pour dépôts électrolytiques d'étain et d'alliages ainsi que les réactifs intermédiaires, par exemple dans la fabrication des dérivés organostanniques, car la plupart sont obtenus à partir de  $\text{SnCl}_4$ . Les applications industrielles des sels minéraux d'étain présentées ci-après ont été limitées aux emplois « directs » dans lesquels l'étain dans le produit fini n'est pas sous forme organique ou métallique, mais exclusivement associé à un métalloïde ou à un radical minéral.

### Sels d'étain dans les céramiques et le verre

Les céramiques constituent un large débouché pour les sels minéraux d'étain, surtout l'oxyde  $\text{SnO}_2$  dont on estime la consommation annuelle à environ 3 500 t dans ce seul domaine. L'usage très ancien de ce sel dépend pour une large part de son insolubilité, ou plus exactement de sa lente vitesse de dissolution dans les glaçures, les émaux vitreux et les verres opalins. L'oxyde stannique trouve encore un emploi très courant comme opacifiant des glaçures

et moins fréquemment, des émaux et des très anciens pigments jaunes et roses à base d'oxyde de vanadium-étain et mélanges d'oxydes composés de Cr-Ca-Si et  $\text{SnO}_2$  qui sont employés dans les céramiques. Dans ce domaine, il existe cependant un produit assez récent donnant des pigmentations gris-bleu, à base d'oxydes (Sn-V-Sb) qui contiennent 5 à 10 % de  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , 0 à 2,5 % de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (qui sert à contrôler le « bleuté ») et le reste  $\text{SnO}_2$ . Par suite de leur fine coloration, ce groupe de pigments devient très à la mode, et un exemple particulier en est donné par leur emploi dans le carrelage mural des stations de métro de la nouvelle ligne Victoria de Londres, inaugurée en 1969.

La fusion électrothermique du verre au plomb est un débouché récent pour l'oxyde stannique dans l'industrie du verre et des céramiques grâce à l'emploi d'électrodes en poudre de  $\text{SnO}_2$  frittée qui présentent l'avantage de combiner la stabilité chimique et la conductivité électrique.

Le verre fondu devient conducteur du courant aux températures supérieures à environ 800 °C. Donc une fois que le four électrique de fusion est « amorcé » (d'habitude en plongeant les électrodes dans un bain de verre de démarrage, fondu dans le bassin par apport calorifique externe), la température s'élève progressivement par effet Joule entre 1 300 et 1 600 °C, et est suffisante pour la fusion permanente de la charge continue des constituants du verre. C'est le procédé de fusion par résistance du bain traversé par le courant de haute intensité amené par les électrodes appropriées.

L'idée de réaliser ces dernières par frittage d'oxyde (SnO<sub>2</sub>) n'est en fait pas nouvelle (des brevets couvrant leur préparation remontent à plus de trente ans), mais il n'y a pas longtemps que cette application s'est généralisée dans les fours de fusion du verre au plomb, suite aux inconvénients dus à la corrosion chimique par le plomb des électrodes conventionnelles en molybdène pour fondre le verre. Le four électrique est de loin préférable au four à flammes car ce dernier entraîne une perte élevée du plomb par volatilisation.

Une électrode type pour le service de ce four, contient environ 98 % de  $\text{SnO}_2$  avec de petites additions d'autres oxydes, tels ceux d'antimoine pour améliorer la conductivité, et de cuivre pour faciliter la contraction pendant le frittage à haute température (jusqu'à 1 600 °C). Son poids peut varier entre 5 et 50 kg, et l'équipement d'un seul four en comporte plus d'une centaine qui peuvent effectuer des campagnes de 1 à 2 ans environ.

\* L'étain et ses usages (Revue du Tin Research Institute), 1975, n° 103.

Le revêtement du verre et de la céramique, par des pellicules de  $\text{SnO}_2$ , est une autre utilisation croissante de ces sels d'étain. La méthode de dépôt la plus courante consiste à revêtir à chaud (entre 500 et 600 °C) le substrat par pyrolyse *in situ* d'un sel d'étain en phase gazeuse. La source d'étain la plus généralement utilisée pour ce faire est du  $\text{SnCl}_4$  appliqué sur le support chauffé, soit en faisant circuler le chlorure vaporisé dans un courant gazeux, soit en pulvérisant une solution aqueuse ou en mélange avec des liquides organiques. L'épaisseur du film varie de 100 Å à quelques microns selon le but poursuivi.

Dans la gamme des très faibles épaisseurs, des pellicules  $\text{SnO}_2$  très minces (< 1 000 Å) s'emploient de plus en plus en bottellerie pour renforcer les parois, comme dans le procédé « Titanisation » de United Glass, et cette technique fut l'objet d'un rapport [1] récent. Bien qu'à l'origine il servait au renforcement des récipients allégés en verre, non cautionnés, comme des bouteilles de limonades et des bocaux pour aliments, les avantages du procédé par dépôt d'oxyde stannique pour augmenter la durée de service des bouteilles consignées (bière, lait...) se sont peu à peu imposés.

Si l'épaisseur de la pellicule d'oxyde sur du verre est du même ordre de grandeur que les fréquences du spectre visible (soit 1 000 à 10 000 Å) il se produit alors une interférence optique. On a constaté depuis longtemps, l'irisation d'une pièce de verre placée dès après sa mise en forme, dans un four contenant des vapeurs de sels d'étain, et ce fait coïncida avec la commercialisation de ce vieux principe de revêtement par  $\text{SnO}_2$ .

Dans le haut de la gamme d'épaisseurs des dépôts de  $\text{SnO}_2$  sur du verre, on a trouvé diverses applications pratiques pour les cas où il faut combiner la conductivité et la transparence du substrat. Pour diminuer la résistivité, les films sont souvent « dopés »<sub>2</sub> (par insertion dans le réseau cristallin de  $\text{SnO}_2$  de petits apports d'ions Sb ou de fluorures). A côté de la méthode bien connue de déposition en phase gazeuse, on trouve de plus en plus l'emploi d'un procédé par étincelles jaillissant d'alliages d'étain soumis à de fortes différences de potentiel, établissant un passage intense de courant en présence d' $\text{O}_2$  dans une atmosphère raréfiée.

L'électroluminescence dans certains appareils est obtenue par l'usage de dépôts de  $\text{SnO}_2$  épais (tels des panneaux lumineux à faible intensité et des affichettes d'étalage). Leur emploi se retrouve aussi dans beaucoup d'applications comme le dégivrage des pare-brise (surtout en aviation), la fabrication de fours à tube transparent, les lampes à fluorescence, les couvercles en verre antistatique pour les instruments de mesure électrique très sensibles et le contrôle du faisceau électronique dans les tubes à rayons cathodiques. De plus, on a décrit [2], les avantages de ces films sur les céramiques destinées à constituer des résistors insensibles à la température.

Il est un autre usage déjà reconnu depuis longtemps, mais très récemment mis sur le marché et très développé parce que ce film épais est quasi imperméable aux radiations calorifiques infrarouges, tout en restant parfaitement translucide. Cette propriété pourrait être davantage retenue pour combattre le gaspillage énergétique en augmentant le pouvoir d'isolation thermique des vitrages de fenêtres.

L'emploi d'électrodes en  $\text{SnO}_2$ , soit autoportantes ou réalisées par vaporisation sur couche poreuse, est depuis peu à l'étude pour des applications comme des appareils détecteurs de gaz [3, 5] et des piles à combustible [6, 7]. La méthode de détection est basée sur les propriétés électroniques de semi-conductivité du  $\text{SnO}_2$  qui sont

modifiées par l'absorption de gaz réducteurs assez dangereux comme  $\text{H}_2$ , CO et  $\text{CH}_4$ . L'autre usage est certainement d'application possible plus importante. Une pile à combustible (par exemple pour l'oxydation de l'hydrogène, d'un hydrocarbure ou du méthanol) doit jouir de plusieurs propriétés importantes dont principalement la porosité, la conductivité électrique et la stabilité mécanique, thermique et chimique. En outre, elle doit pouvoir agir comme catalyseur de réaction anodique ou cathodique (et servir de support de catalyseur activé, comme Pt, Pd, Ag, etc.). Les électrodes en  $\text{SnO}_2$  semblent réunir les conditions adéquates, et les dernières constatations faites par différents chercheurs et prouvant que l'activité d'oxydation catalytique de métaux comme le platine [8, 9] et le palladium [10] est renforcée par du  $\text{SnO}_2$ , démontrent le bien-fondé de recherches plus poussées dans cette voie.

Il existe donc de nouveaux et larges débouchés pour ce produit, même dans les industries du verre et de la céramique, où l'emploi de  $\text{SnO}_2$  remonte à plus d'un millénaire. D'autres applications comme la « potée d'étain » pour le polissage des pierres, et comme l'addition à la céramique constituant le diélectrique d'un condensateur, ont leur importance ainsi que l'ancienne pratique de la coloration rouge du verre par des sels d'or ou de cuivre avec addition d'oxyde d'étain.

### Catalyseurs aux sels d'étain

A côté des usages précités, les catalyseurs constituent un très important débouché pour l'utilisation « directe » des sels d'étain. Les brevets et la littérature [11] scientifique sur ce sujet sont tellement abondants qu'on ne peut l'aborder ici que par les biais des plus récents développements.

Un catalyseur a pour fonction d'accroître la vitesse d'une réaction chimique et agit soit homogènement ou hétérogènement, selon que les réactifs sont mis en présence du produit dans une même phase (souvent liquide) ou qu'il sert de support solide, à la surface duquel les réactions ont lieu (généralement en phase gazeuse). En catalyse homogène, on effectue la vulcanisation des résines et du caoutchouc et d'autres réactions de polymérisation, mais le catalyseur demeure inclus dans les produits finals.

Les halogénures d'étain, surtout les chlorures de  $\text{SnCl}_2$  et de  $\text{SnCl}_4$  sont très largement utilisés dans des réactions où la présence d'un catalyseur homogène s'impose comme la vulcanisation et autres polymérisations, les estérifications, les halogénations (surtout les complexes de chloroplatinate d'étain), les hydrogénations en phase liquide. De plus le  $\text{SnCl}_4$  est bien connu comme catalyseur efficace (Friedel-Crafts) des réactions homogènes d'acylation, d'alcoylation et cyclisation.

Les catalyseurs homogènes à l'étain les plus utilisés dans l'industrie sont cependant les sels d'acides organiques comme l'acétate, l'oxalate, l'oléate, le stéarate, et en particulier l'octoate (ou plus exactement, le 2-éthylhexoate) pour vulcaniser les élastomères au silicone et surtout en fabrication des mousses de polyuréthane [12]. La consommation mondiale de catalyseurs à l'étain (y compris les organo-étains) dans ces seules applications s'élève normalement à plus de 1 000 t par an.

L'usage industriel le plus répandu des catalyseurs à l'étain hétérogènes est celui des systèmes à base d'oxydes binaires dont l'un des composants est le  $\text{SnO}_2$ . Les autres oxydes sont principalement ceux du vanadium, de l'antimoine, du molybdène et du phosphore. Ces catalyseurs servent surtout dans les réactions organiques d'oxydation.

Le catalyseur connu sous le nom de vanadate d'étain est un des plus anciens et des plus souvent brevetés parmi le groupe hétérogène et il s'utilise encore souvent en chimie organique, car c'est un agent sélectif pour oxyder des dérivés aromatiques tels le benzène, le toluène, les xylènes et le naphthalène en vue d'obtenir des acides et des cétones.

Tout récemment un groupe de catalyseurs à l'étain fut mis au point pour usage industriel ; ce sont des dérivés du système [13, 16] de mélanges d'oxydes Sn/Sb qui sont particulièrement sélectifs pour l'oxydation et l'ammoxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile. Les mélanges d'oxydes [17] Sn/Mo ont aussi été brevetés ces dernières années comme catalyseurs de réactions similaires d'oxydation des oléfines.

Le système [18] de mélanges d'oxydes Sn/P fournit une nouvelle série de catalyseurs qui sont très sélectifs pour des réactions organiques oxydantes de déshydrogénation, surtout d'oléfines (tels du butène en butadiène) et d'éthylbenzène (pour donner du styrène).

De nouveaux groupes de catalyseurs à base d'étain ont été développés depuis peu de temps, et qui sont des dépôts Sn-Pt et/ou, Sn-Rh sur l'alumine. L'incorporation d'étain dans la mousse de platine et/ou de rhénium a pour effet d'augmenter l'activité catalytique de plusieurs réactions importantes en pétrochimie, telles la déshydrogénation, la déshydrocyclisation, le cracking, l'isomérisation et l'hydrogénation des hydrocarbures. L'industrie bénéficie des avantages de ces catalyseurs au point que six des importantes compagnies pétrolières les ont fait breveter depuis peu de temps [19, 20]. Le domaine de la catalyse hétérogène est un de ceux auquel le T.R.I. s'est beaucoup intéressé et principalement en ce qui concerne l'application des sels d'étain dans des réactions importantes relevant du contrôle de la pollution de l'air, soit par les autos ou par des groupes diesels stationnaires. Au cours des travaux, un ensemble de catalyseurs absolument neufs, basés sur la coprécipitation de gels d'oxydes Sn-Cu [21], fut mis au point ; il témoigne d'une très forte activité pour l'oxydation à basse température (< 100 °C) du CO et pour la réduction (à 150 °C) des oxydes d'azote par le CO. Une recherche ultérieure est aussi en cours au sujet d'autres réactions catalytiques des sels d'étain, et en raison de l'intérêt des systèmes cités précédemment sur le comportement des catalyseurs Sn/Pt, le T.R.I. étudie l'emploi de  $\text{SnO}_2$  comme support actif de catalyseurs métalliques comme le platine et le palladium.

### Divers usages des sels minéraux d'étain

A côté des deux principaux usages industriels « directs » des sels d'étain, il en existe plusieurs autres de moindre importance. Depuis longtemps les fibres naturelles, surtout la soie, nécessitaient un traitement par  $\text{SnCl}_4$ , mais suite au progrès des fibres synthétiques non poreuses, ce débouché fut remplacé par d'autres applications de sels d'étain dans ce nouveau domaine et dans les plastiques. Le traitement des fibres synthétiques par  $\text{SnCl}_4$  leur confère des propriétés antistatiques [22] et ce sel augmente la rapidité de la teinture des polyamides [23] (exemple, le nylon). Un emploi probablement plus large des sels d'étain existe dans l'ignifugation des tissus synthétiques soit par traitement superficiel ou par incorporation directe dans la fibre. Bien que d'autres sels, notamment des dérivés d'antimoine aient présenté jadis des avantages économiques certains vis-à-vis de l'étain dans ce domaine, l'intérêt des brevets récents [24, 25] sur les sels



d'étain susceptibles d'ignifuger les tissus, reflète certaines réserves au sujet du cours actuel, de la disponibilité et de la toxicité des sels d'antimoine.

Il est un autre usage industriel des sels d'étain, relatif au traitement de surface des polymères de synthèse, en vue de sensibiliser les plastiques par des solutions de chlorures stanneux et de palladium, avant leur métallisation par voie chimique (soit de cuivre ou de nickel). Ce procédé qui correspond à une transposition actuelle d'un ancien usage du  $\text{SnCl}_2$  en miroiterie pour sensibiliser le verre, a fait l'objet d'un article récent [26] à propos des applications commerciales des plastiques métallisés.

La sensibilisation d'une surface fait surtout appel au puissant caractère réducteur de l'ion stanneux, et cette propriété a longtemps servi à d'autres applications industrielles du chlorure stanneux, principalement en fabrication des teintures. Parmi les applications courantes de ces sels, on trouve la stabilisation du parfum des savons de toilette par le chlorure, tandis que le fluorure ou d'autres complexes fluorés sont incorporés aux dentifrices contre les caries, et dans des médicaments pour certains traitements de la dentition. Enfin l'arsenate d'étain est un agent anthelminthique contre les chenilles parasitaires du règne animal, et plus récemment des sels d'étain interviennent dans des applications photographiques et thermographiques [27].

La préparation de produits pour échangeurs d'ions à partir de sels minéraux d'étain est un domaine de recherches très suivies par le T.R.I. car à l'encontre des résines organiques, ils sont stables à haute température et aux fortes radiations ionisantes, ce qui en énergie nucléaire, est du plus grand intérêt. Récemment l'oxyde [28] et le phosphore [29] stanniques sont entrés dans des préparations commerciales de charges pour échangeurs d'ions.

La phosphorescence aux ultraviolets de certaines compositions est aussi due à des sels d'étain, et le sulfure stannique (dénommé « Tin bronze ») est un agent de bronzage de matériaux comme le bois et le plâtre.

## Conclusion

Dans ce compte rendu sommaire, l'auteur met l'accent sur les plus récents développements industriels de l'utilisation des sels minéraux d'étain, aux dépens des applications bien connues, ainsi qu'il ressort de la liste des références bibliographiques ci-après.

Il semble bien que ces produits ont trouvé de nouveaux et vastes débouchés à usage industriel, qui viennent compléter la gamme toujours plus étendue des applications commerciales de dérivés organostanniques.

## Bibliographie

- [1] C. J. Evans, *Glass*, 1974, **51**, 303.
- [2] R. H. W. Burkett, *L'Étain et ses Usages*, 1961 (52), 1.
- [3] U.S. Patent 3625756 (1971).
- [4] Ger. Offen. Patents 2005497 (1971) : 2032634; 2065023 (1972).
- [5] T. Seiyama, H. Futate, F. Era and N. Yamazoe, *Denki Kagaku*, 1972, **40**, 244.
- [6] U.S. Patent 3483111 (1969).
- [7] Ger. Offen. Patent 2124814 (1972).
- [8] K. J. Cathro, *J. Electrochem. Soc.*, 1969, **116**, 1608.
- [9] B. D. McNicol *et al.*, sous presse.
- [10] G. C. Bond, M. J. Fuller and L. R. Molloy, non publiés.
- [11] M. K. Moran (Editor), *Uses of Tin Chemicals as Catalysts*, bibliographies TC-2 (1962) and TC-2, Supplement 1 (1969), M and T Chemicals Inc., Rahway, N.J.
- [12] C. J. Evans, *L'Étain et ses Usages*, 1971 (90), 6.

- [13] Belg. Patents 614364 (1962) : 629002; 630159 (1963).
- [14] Brit. Patents 1007685 (1965) : 1107962 (1968).
- [15] U.S. Patent 3629317 (1971).
- [16] Ger. Offen. Patents 2113175 (1971) : 2219297 (1972).
- [17] Ger. Offen. Patents 2055529; 2110876 (1971) : 2149752 (1972).
- [18] U.S. Patents 3320329 (1967) : 3501547-8; 3539466 (1970) : 3555105; 3580969 (1971) : 3640901; 3679601; 3681258; 3686346; 3687868 (1972).
- [19] U.S. Patents 3557022; 3558523; 3576766; 3584060; 3598723 (1971) : 3632525; 3649703; 3670044; 3692701; 3694347 (1972).
- [20] Ger. Offen. Patents 2038791; 2044630; 2049597; 2104131; 2104428; 2107502; 2117433; 2117651; 2121765; 2127353 (1971) : 2139069; 2153891; 2164295; 2206381; 2212511; 2222550 (1972) : 2229795 (1973).
- [21] M. J. Fuller and M. E. Warwick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1973, p. 210; 1974, p. 57; *J. Catalysis*, 1974, **34**, 445.
- [22] Japan. Patents 14746 (1965) : 7116317; 7122916 (1971).
- [23] Japan. Patents 6930836 (1969) : 7000715; 7001677; 7002783 (1970).
- [24] U.S. Patents 3374200; 3382209 (1968) : 3488725 (1970).
- [25] Japan. Patents 7300958-9; 7305869; 7318367; 7319659; 7362842 (1973).
- [26] C. J. Evans, *L'Étain et ses Usages*, 1973, (98), 7.
- [27] J. D. Donaldson and M. J. Fuller, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1968, **30**, 1083; 1970, **32**, 1703; 1971, **33**, 4311.
- [28] T. D. O. Erba \*, Carlo Erba, Milan, Italy.
- [29] Abedem Sn \*, S.E.R.A.I., Belgium.

M. J. Fuller (T.R.I.).

## La controverse ozone/fluorocarbonés \*

*Nombre de chercheurs ont émis l'hypothèse que les produits fluorocarbonés contenant du chlore pourraient réduire la couche d'ozone qui protège la surface du globe de l'excès de radiations ultraviolettes. Il s'agit pour l'heure d'une spéculation purement théorique. La recherche s'emploie activement à réunir des preuves scientifiques.*

Les produits fluorocarbonés sont l'objet d'études scientifiques minutieuses en raison de la controverse qu'ils ont fait naître. Nombre de savants pensent qu'ils pourraient épuiser anormalement l'ozone, l'une des substances naturelles de la stratosphère (entre 13 et 40 km d'altitude) qui empêche une grande partie des radiations ultraviolettes d'atteindre la surface du globe.

La « National Academy of Sciences » (NAS) aux États-Unis subventionne les premières études qui devraient s'achever au printemps prochain, ceci en dépit d'une récente déclaration affirmant « qu'aucune donnée sur le rôle des fluorocarbonés dans la stratosphère n'était encore disponible ». Du Pont et d'autres fabricants de produits fluorocarbonés, intéressés par les hypothèses des savants ont décidé d'encourager toutes les études et de soutenir eux-mêmes un programme de recherche coordonné par l'association des industries chimiques, programme d'un coût évalué entre 3 et 5 millions de dollars.

La recherche porte avant tout sur les fluorocarbonés 11 et 12, qui contiennent du chlore et du fluor mais sont dépourvus de l'hydrogène qui les stabiliserait; on en conclut

\* *Magazine Du Pont, Édition internationale Vol. 69; n° 5; septembre 1975.*

qu'ils ne peuvent s'éliminer naturellement de la basse atmosphère. Théoriquement, la radiation ultraviolette de la stratosphère devrait les décomposer, libérant ainsi des atomes de chlore.

Le chlore peut alors participer à une série de réactions. Certains savants pensent que la destruction de l'ozone, suite à une réaction catalytique en chaîne, serait fort probable. Bien qu'on ait trouvé des traces de fluorocarbonés dans l'atmosphère, une telle réaction en chaîne n'a jamais été étudiée dans la stratosphère. La NAS lança le premier avertissement lorsqu'elle annonça officiellement son étude. « Il se pourrait que certains processus chimiques non encore étudiés ou reconnus modifient les conclusions généralement admises. »

De nouvelles recherches montrent que deux réactions chimiques fondamentales, qui interviennent dans le mécanisme théorique, s'effectuent à des vitesses différentes de celles qu'on avait précédemment indiquées. Il s'ensuit que l'effet prédit des fluorocarbonés sur l'ozone est diminué de 75 % par rapport à l'hypothèse primitive. A la suite de travaux sur l'emploi des fluorocarbonés comme indicateurs dans des mesures d'écoulement d'air à haute altitude, travaux qui ont déclenché ces spéculations, le Professeur James E. Lovelock, de l'Université de Reading (Angleterre) a récemment déclaré lors d'une interview à la BBC : « Dans mes recherches, j'ai signalé qu'il y avait beaucoup d'autres composés chlorés dans l'atmosphère, dont certains d'origine naturelle. Le chlorure de méthyle est ainsi présent en quantité beaucoup plus importante que les fluorocarbonés, sans conséquence particulièrement désastreuse. Je pourrais donc admettre une limite théorique à la libération de produits fluorocarbonés dans l'air mais je pense que la panique est pour l'instant totalement injustifiée. »

Du Pont a récemment exprimé son désaccord à l'égard d'une recommandation émanant de l'« U.S. Federal Interagency panel on Inadvertent Modification of the Stratosphere » (IMOS) qui préconise des restrictions dans l'utilisation des produits fluorocarbonés. La position de Du Pont est claire : parler de restrictions avant de disposer de preuves scientifiques pour fonder son jugement équivaut à préjuger des résultats des recherches en cours. D'autre part, l'information donnée par IMOS confirme que l'emploi continu des propulseurs et réfrigérants à base de fluorocarbonés n'entraîne pas de risque imminent pour la couche d'ozone ou pour la santé publique, au stade actuel des connaissances scientifiques.

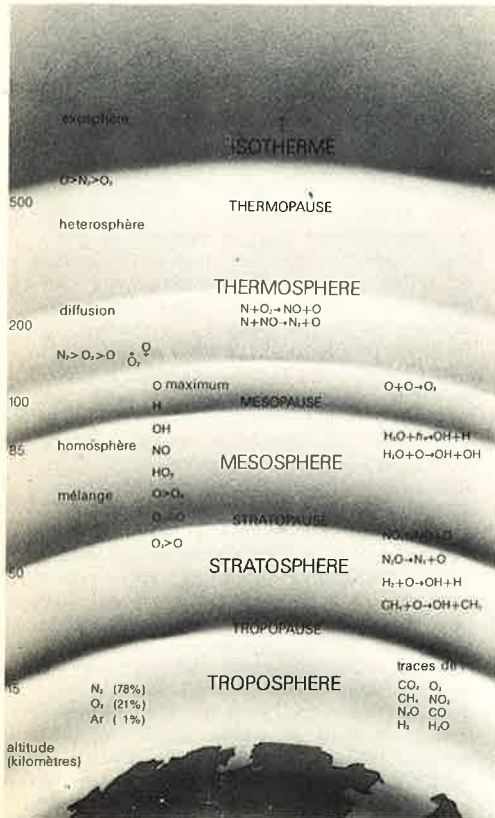
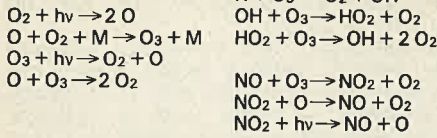
## La couche d'ozone

L'ozone est créé naturellement dans la stratosphère par l'action du rayonnement ultraviolet solaire sur les molécules d'oxygène. L'ozone empêche certaines radiations ultraviolettes d'atteindre la terre. Des travaux scientifiques suggèrent que ces radiations présenteraient de graves dangers pour l'homme : cancer de la peau, changements biologiques, modifications de climats notamment.

Ces dernières années, des savants ont redouté que l'homme ne provoque une diminution excessive de l'ozone par les explosions nucléaires et les gaz d'échappement des avions supersoniques. Les mesures de l'ozone n'ont toutefois pas confirmé le bien-fondé de telles inquiétudes. En fait, la concentration d'ozone varie de façon périodique et aléatoire. Les derniers rapports de la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) aux États-Unis suggèrent que cette concentration serait plus influencée par les éruptions solaires que par tout effet provoqué par l'homme, tel le rejet dans l'atmosphère de composés du chlore et d'oxydes nitriques.



**PRINCIPALES RÉACTIONS DANS LESQUELLES L'OZONE INTERVIENT DANS LA STRATOSPHERE**



Répartition des composants principaux et secondaires dans les différentes couches de l'atmosphère.

L'an dernier, les résultats de la recherche atmosphérique — entreprise en 1971 par les fabricants de produits fluorocarbonés — ont montré que ces corps chimiques n'ont pas d'effets nocifs sur la vie des plantes, ne contribuent pas à la formation de « smog » et ne sont pas décomposés près de la terre par les réactions chimiques habituelles.

**Les produits fluorocarbonés : une industrie importante**

Environ 25 fabricants répartis dans le monde entier, dont six américains et neuf européens, produisent des fluorocarbonés. Comme réfrigérants, ils jouent un rôle essentiel dans nos systèmes de production, de stockage et de distribution alimentaire. Les réfrigérateurs privés, les congélateurs, beaucoup d'appareils de climatisation des immeubles commerciaux, des hôpitaux et des hôtels les utilisent. Des études onéreuses et ardues sur le plan mécanique seraient nécessaires pour convertir ces appareils à d'autres réfrigérants. Pour le moment, les produits de remplacement, l'ammoniaque, l'anhydride sulfureux et le chlorure de méthyle sont hautement toxiques, inflammables ou corrosifs. Les produits fluorocarbonés sont également très largement utilisés comme propulseurs d'aérosols, dans la production de rembourrages en mousse et d'isolations, comme produits pour extincteurs et comme solvants. Les avantages principaux des produits fluorocarbonés sont leur inflammabilité, leur inertie chimique et leur faible taux de toxicité.

Depuis plus de 40 ans, des essais approfondis n'ont pas apporté la preuve que ces composés chimiques mettaient en danger, directement ou indirectement, la santé de l'homme ou la vie des plantes et des animaux.

**Attendre les fruits de la recherche**

Alors que le gouvernement américain poursuit ses recherches, les fabricants conjuguent leurs efforts pour mener leurs propres expérimentations, en coopération avec lui. Spécifiquement, il est prévu :

- a) des mesures permanentes dans la basse atmosphère des fluorocarbonés et des autres composés chlorocarbonés, de manière à connaître leur durée de vie dans cette zone;
- b) l'évaluation de processus naturels susceptibles d'éliminer des composés chlorés dans le voisinage de la surface terrestre;
- c) la détermination des réactions chimiques des composés de fluorocarbonate et de chlore pur avec d'autres matières de l'atmosphère;
- d) dans la troposphère et la stratosphère, des mesures directes d'un nombre aussi grand que possible de composés chlorés;
- e) le développement de méthodes analytiques pour déterminer quantitativement la concentration du radical Clo qui permettrait de confirmer ou de rejeter les hypothèses sur la destruction progressive de l'ozone;
- f) le développement de méthodes d'analyse en altitude permettant de mesurer les taux du radical Clo entre 12 et 37 kilomètres;
- g) des études sur les réactions probables des composés de chlore avec les ions positifs et négatifs dans l'atmosphère.

Cette réaction pourrait en effet devenir « l'évier chimique » empêchant des produits fluorocarbonés d'atteindre l'ozone.

Si l'épuisement progressif de l'ozone est confirmé, le phénomène peut avoir différentes origines. Le professeur James E. Lovelock avance que les phénomènes naturels sont les plus grands producteurs de tétrachlorure de carbone et de chlorure de méthyle de l'atmosphère; on sait que l'activité volcanique envoie du chlore dans la stratosphère. Et même les océans y contribuent, l'évaporation de l'eau de mer provoquant un dégagement de petites particules de chlorure de sodium. L'existence dans l'atmosphère de composés chlorés dont beaucoup sont d'origine naturelle laisse supposer que la couche d'ozone du globe a supporté le processus depuis au moins un milliard d'années.

**Prise de position de Du Pont**

Robert F. Stevens, directeur de la Division des produits « Freon » de E. I. du Pont de Nemours & Company, résume comme suit la position de la Société : « Dans ses propres programmes de recherches et d'application industrielle, et en coopérant dans la plus large mesure possible aux études gouvernementales et universitaires, Du Pont fera le maximum pour établir les faits. La Société est de l'avis, généralement admis, qu'il faudra plusieurs années pour parvenir à un résultat. Si des données scientifiques plausibles démontrent alors que les produits fluorocarbonés ne peuvent pas être utilisés sans danger pour la santé, Du Pont en arrêtera la production. » Cette prise de position souligne l'engagement et le sens des responsabilités de Du Pont vis-à-vis de ce problème.

L'actualité chimique publiera, dans son numéro de novembre 1975, une mise au point sur « Les processus de dégradation troposphérique de quelques hydrocarbures aliphatiques chlorés ».

**Stockages de pétrole en « off-shore », par voie nucléaire**

Le stockage d'hydrocarbures liquides par moyens nucléaires a déjà été présenté par plusieurs auteurs.

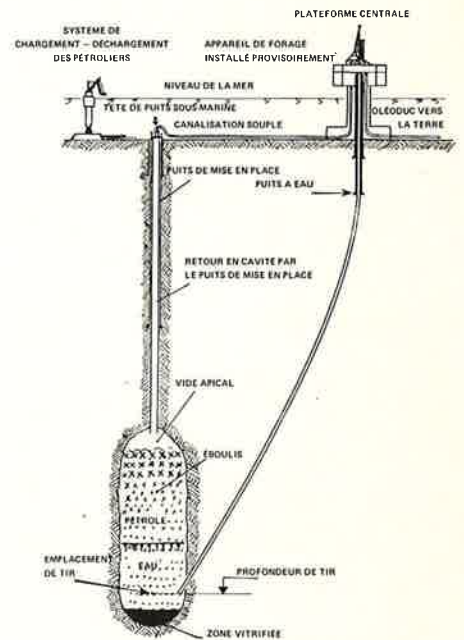
Le problème du stockage de produits finis sur la terre ferme a été étudié par le capitaine K. E. Sprague (U.S. Army Corps of Engineers); les stockages off-shore ont fait l'objet d'études préliminaires technico-économiques américaines (Van der Harst) et britanniques (Hill et Parker).

Un groupe d'étude français \* est allé plus loin dans cette voie et a pu vérifier la compétitivité économique du stockage nucléaire en off-shore et son intérêt en ce qui concerne la protection de l'environnement. Il a défini les bases techniques d'une réalisation possible dans l'off-shore français. Il est évident que les conclusions favorables de ces études peuvent s'appliquer à d'autres domaines maritimes équivalents.

On sait que deux types principaux de stockages de pétrole off-shore peuvent être envisagés :

- a) le stockage sur champs de production de pétrole permettant d'assurer une production continue des puits. Son volume est actuellement de quelques centaines de milliers de mètres cubes;
- b) le stockage au large d'un grand port pétrolier constituant un appoint au stockage déjà réalisé à terre soit en cuves métalliques, soit dans des cavités souterraines.

L'étude économique a porté sur les stockages du second type, mais les diverses solutions techniques trouvées seraient transposables à la construction de stockages du premier type, notamment pour les exploitations sous grande profondeur d'eau. Les événements récents ont montré qu'il était toujours intéressant de disposer de grosses capacités de stockage. D'ailleurs, dans de nombreux États, dont la France, la loi fait obligation aux Compagnies Pétrolières distributrices d'assurer un stockage minimum correspondant le plus souvent à 3 mois de consommation.



**Stockage de pétrole brut sous-marin en cavités nucléaires**

\* Comprenant le Commissariat à l'Énergie Atomique, la Société Pétrolière nationale ELF-ERAP et l'Institut Français du Pétrole.



Le coût des stockages « conventionnels » actuellement les moins chers (cavités creusées dans le sol par dissolution) est, en France, au moins égal à 70 F par m<sup>3</sup>. En cavités minées spécialement pour cet objet, le coût atteint 80 à 100 F par m<sup>3</sup>, tandis que le coût d'un parc de stockage en réservoirs métalliques classiques dépasse largement 140 F par m<sup>3</sup>. Compte tenu de la nouveauté de la méthode nucléaire et des différentes contraintes qui pèsent sur celle-ci, il importait de s'assurer que le coût prévisionnel total serait sensiblement inférieur à 60 F par m<sup>3</sup>.

En Europe, la haute densité de population et l'existence d'un patrimoine architectural ancien qu'il convient de mettre totalement à l'abri des ébranlements causés par les tirs créent des contraintes particulières. On a donc été amené à rechercher des sites off-shore situés assez loin des côtes.

Le stockage étudié est situé au large d'un port comportant un terminal déjà équipé, qui est utilisé pour le déchargement des pétroliers et son remplissage est assuré par un sea-line de liaison. Au prix d'un certain nombre de modifications il pourrait être transformé en stockage associé à un terminal de déchargement en mer. Cette transformation serait assez limitée en ce qui concerne le stockage proprement dit et sa liaison à la terre pour que les conclusions de l'étude restent valables. L'unité de stockage envisagée a un volume de 10 millions de m<sup>3</sup>. Ce volume doit en cas de besoin être expédié à terre en trois ou quatre mois, le débit de sortie correspondant est donc de 3 500 à 4 600 m<sup>3</sup>/heure. Le volume total est obtenu au moyen d'un certain nombre de cavités nucléaires reliées par conduites immergées à une plate-forme de contrôle. Ces cavités nucléaires sont obtenues par le tir rigoureusement contenu d'engins explosifs dérivés des engins militaires, dimensionnés pour entrer dans les « casings » des forages pétroliers classiques, adaptés pour résister aux conditions du fond et produire une radioactivité induite minimum et aisément contrôlable. On sait que l'explosion provoque la vaporisation de la roche. Il y a expansion de la cavité sphérique ainsi obtenue. Lorsque la pression interne des gaz n'équilibre plus la poussée des terrains, il y a généralement effondrement de la voûte. On obtient ainsi une « cheminée » remplie d'éboulis. Le volume des vides de l'éboulis correspond au volume de la cavité sphérique au moment de son effondrement et peut donc servir de volume de stockage. Les calculs conduits à partir des paramètres mesurés sur des échantillons carottés et mesurés *in situ* par diagraphies permettent de prévoir les effets du tir et de garantir sa sécurité. Néanmoins, pour se prémunir contre les caprices de la géologie, il est prévu qu'avant toute réalisation industrielle, un tir de calibration, à très faible énergie, serait effectué sur le site futur. Le choix du site et de la profondeur de tir doit tenir compte simultanément des données économiques, de l'importance de l'ébranlement en fonction de la distance, de la composition chimique du milieu de tir, de la séquence stratigraphique (notamment pour assurer la contention des produits stockés), de la profondeur et de la nature des fonds marins. On attendra environ 6 mois après le tir avant d'opérer une réentrée dans la cavité par les forages. Ce délai permet de profiter de la décroissance naturelle de la radioactivité des produits à vie courte et d'éliminer les problèmes de décontamination les concernant. En outre, la température interne tombe ainsi à des valeurs admissibles. A la réentrée, les cavités sont rincées à l'eau de mer afin d'éliminer les quelques produits radioactifs mobiles qui subsistent. Évidemment, les eaux sont traitées avant rejet. Après ce lavage, les cavités sont remplies de pétrole brut de qualité conve-

nable et exploitées par balancement à l'eau de mer. Le rejet à la mer des eaux de balancement nécessite qu'elles subissent un traitement d'épuration satisfaisant aux normes anti-pollution, à l'aide des appareils classiques.

La plateforme centrale, en béton précontraint, est le centre vital du stockage et supporte en particulier la pomperie et les installations de traitement de fluides.

Les études économiques montrent que, pour un stockage de 10 millions de m<sup>3</sup>, relié à la côte par un sea-line assurant sa vidange en 3 mois, le coût minimum, raccords et pomperies comprises, serait atteint pour 13 tirs d'environ 150 KT \* à une distance de l'ordre de 75 km de la côte. Dans ces conditions, le prix escompté serait de 40 F par m<sup>3</sup>, ce qui démontre la compétitivité du procédé. Si l'on renonce au sea-line au profit d'un poste de chargement-déchargement en haute mer, on aboutit à des coûts nettement moins élevés.

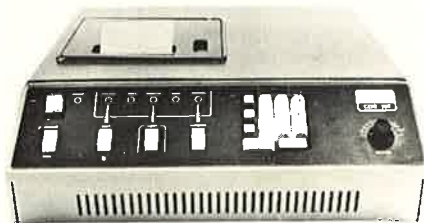
Ainsi, ce type de stockage, très sûr, invisible de la côte, permet de s'affranchir des lourdes contraintes d'environnement et de sécurité imposées aux grands stockages à terre, sans porter atteinte, en aucune façon, à l'environnement marin.

Étude réalisée par J. Despois et F. Nougarede.

\* Le kilotonne (KT) est l'énergie d'un engin nucléaire correspondant au tir de 1 000 tonnes métriques d'explosif brisant classique, comme le Tri-Nitro-Toluène. Un kilotonne correspond au dégagement instantané de 4 milliards de « british thermal unit. On sait fabriquer des engins ayant des énergies allant de quelques dixièmes de kilotonnes à quelques milliers de kilotonnes. Un engin de 150 KT est donc un engin d'énergie moyenne.

## Un nouveau calculateur-intégrateur pour chromatographie \*

Le CDS 101 est un nouveau calculateur-intégrateur spécialement étudié pour l'étude quantitative et l'automatisation de vos chromatographes en phase gazeuse ou liquide. Une fois l'échantillon injecté, vous obtiendrez en fin d'analyse un rapport très précis indiquant pour chaque constituant : le temps de rétention, le mode d'intégration, la surface et la normalisation des surfaces. Tous les pics sont calculés par rapport à un programme d'intégration très élaboré de telle sorte que seule la valeur optimale de chacun des paramètres est retenue pour le calcul.



La capacité de mémoire et les performances de ce nouveau calculateur-intégrateur permettent de résoudre des analyses quantitatives complexes grâce à la sélection entièrement automatique des sensibilités de pente et de filtrage, et l'utilisation de techniques comparables à celles employées dans des ensembles plus puissants.

La séparation des pics par la méthode des tangentes ou des perpendiculaires, la correction automatique de la ligne de base,

la possibilité de « piloter » le chromatographe directement par le calculateur, sont quelques-unes des caractéristiques de ce nouvel appareil. Enfin, tout le chromatogramme étant conservé en mémoire, les résultats peuvent être optimisés sans nouvelle injection de l'échantillon.

\* Varian S.A., Quartier de Courtaubert, B.P. 12, 91401 Orsay. Tél. 907.78.26.

## Mesure de densité sans contact \*

Kay-Ray présente un densimètre à source radioactive permettant la mesure sans contact et en continu de la densité ou de la concentration d'un fluide, même dans les cas les plus difficiles rencontrés dans l'industrie chimique.

Étant donné le principe de mesure sans contact avec le fluide, le densimètre peut être utilisé sur des produits très chauds, corrosifs, abrasifs, visqueux, à haute pression, tels que polymères, acides, sodes caustiques, concentrations de liqueurs, engrais, solutions diverses, etc.

### Caractéristiques techniques :

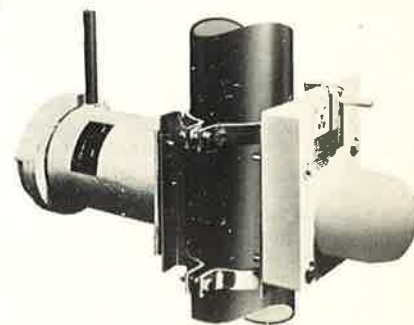
a. Source Cesium 137, d'une grande stabilité, scellée dans une capsule de protection et placée dans un conteneur à double enveloppe plomb et acier. Ne nécessite aucun entretien.

b. Détecteur type chambre à ionisation antidéflagrant, sans électronique incorporée, autorisant donc l'emploi sur fluides à température élevée. Ne nécessite aucun entretien.

c. Unité électronique pour alimentation du détecteur et mise en forme du signal de mesure. Présentée sous coffret étanche, elle peut être placée jusqu'à 150 m de l'ensemble source détecteur. Elle est composée essentiellement de 3 éléments modulaires enfichables de très grande fiabilité.

d. Un amplificateur à diodes varactor, stabilisé, élimine la dérive, les problèmes de saturation ainsi que les réajustements toujours indispensables pour les amplificateurs traditionnels à courant continu.

e. Le signal de sortie standard 0-10 V est affiché sur un indicateur incorporé, il est également disponible sur une sortie auxiliaire. Sur demande, une sortie courant toutes valeurs standard peut être fournie.



### Maintenance

Nulle pour source et détecteur, elle l'est aussi pratiquement pour l'unité électronique. L'emploi de modules enfichables simplifie la recherche de perturbations éventuelles et limite le stock des pièces de rechange à un strict minimum.

Ces modules, au nombre de 3 seulement, présentent l'avantage de ne réclamer aucun ajustement ou ré-étalonnage lors d'un remplacement. Un système de contrôle de la plage de mesure permet d'en vérifier très rapidement les valeurs extrêmes.

Ce densimètre Kay-Ray fait partie d'une gamme complète d'appareils Kay-Ray à source nucléaire, pour la mesure de niveau, densité et humidité.

\* Vendu par Auriema, B.P. 46, 94170 Le Perreux. Tél. 871.02.80.

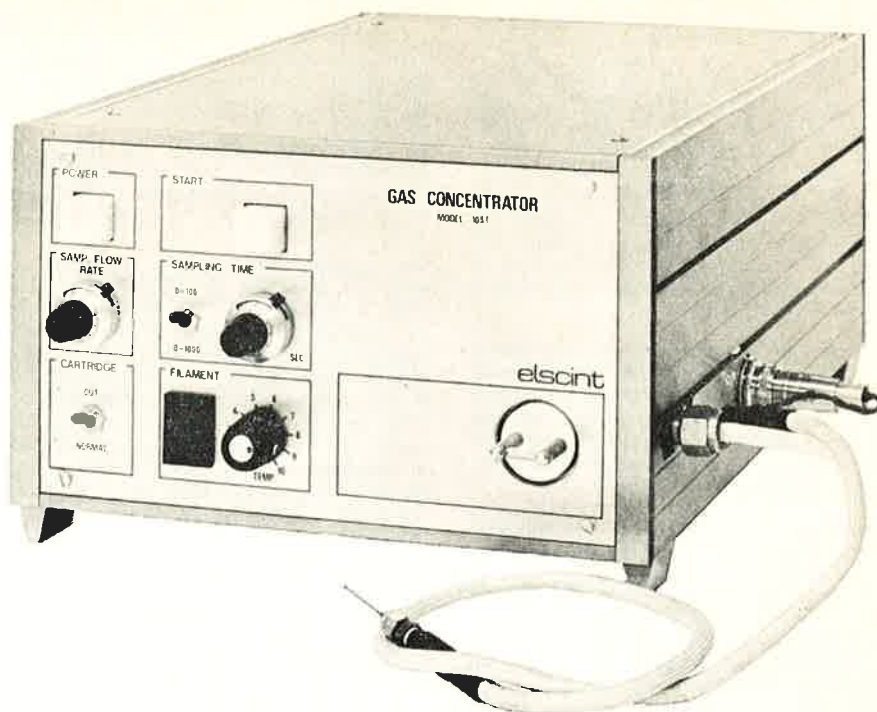
## Échantillonneur-concentrateur de traces de gaz \*

Le concentrateur de gaz modèle 105-T consiste en un dispositif d'échantillonnage original permettant de concentrer des vapeurs caractéristiques contenues dans l'atmosphère et de les injecter ensuite automatiquement dans des systèmes analytiques divers, tels qu'un chromatographe en phase gazeuse, un spectromètre de masse, etc...

Le principe de fonctionnement du concentrateur modèle 105-T est fondé sur l'adsorption sélective de vapeurs données dans l'air sur un adsorbant compatible, que l'on peut choisir en fonction des gaz à analyser.

L'adsorbant est contenu dans une cartouche en téflon qui peut être très facilement remplacée, sans pour cela modifier le débit du gaz vecteur. Ainsi, différentes cartouches sont utilisables pour plusieurs types d'analyse. Les échantillons obtenus sont ensuite analysés en laboratoire : les vapeurs concernées sont relarguées quantitativement de l'adsorbant par chauffage, et acheminées par balayage vers la section analytique (chromatographe par exemple).

L'utilisation de ce dispositif entièrement automatique permet d'augmenter la sensibilité d'un chromatographe en phase gazeuse de plusieurs ordres de grandeur et son installation est extrêmement simple, grâce à la ligne chauffée et à la seringue placées en sortie de la cartouche adsorbante.



La surveillance déclenchera la coupure définitive du circuit d'eau et du chauffage.

\* Glass and Co, 71, rue des Plantes, 75014 Paris. Tél. 532.50.19.

## Stauffer construit une importante usine d'herbicides en Belgique

La société Stauffer Chemical Belgique S.A. (filiale de Stauffer Chemical Co., U.S.A.) construit près de Charleroi une usine d'herbicide à base de thiocarbamate dont le coût s'élèvera à plusieurs millions de dollars.

Lorsqu'elle entrera en production fin 1976, l'usine belge sera dans ce domaine, l'une des plus importantes au monde et technologiquement une des plus modernes. Elle aura la capacité de pourvoir aux besoins des années à venir de toute la Division européenne de la compagnie, dont les marchés couvrent l'Europe de l'Est et de l'Ouest ainsi que l'Afrique et le Moyen-Orient.

L'usine sera construite à Seneffe, au nord de Charleroi, sur une partie d'un terrain de 120 ha, qui, par la suite inclura également une usine destinée à la formulation d'autres produits chimiques agricoles.

L'objectif final de Stauffer est d'y établir sa base principale de fabrication de produits agricoles et de produits chimiques spécialisés pour desservir les marchés de l'Europe, de l'Afrique et du Moyen-Orient.

Le complexe produira une série d'herbicides à base de thiocarbamate, dont l'Éradicane.

Parmi les autres produits notons : Eptam pour les pommes de terre et les haricots, Sutan pour le maïs, Ro-Neet pour les betteraves sucrières, Vernam pour les cacahuètes et le soja, Tillam pour le tabac et Ordram pour le riz.

## Degussa Alabama Inc. construit une installation de production d'amide d'acide nicotinique

Dans son usine de Mobile (Alabama, U.S.A.) où des installations de production de silice Aerosil®, de methionine et de chlorure de cyanurique (composé de la triazine) sont en cours de construction, la Degussa Alabama Inc. va mettre sur pied une installation d'une capacité de 3 000 tonnes par an pour la production d'amide d'acide nicotinique. Y compris l'étagage de  $\beta$ -picoline, le budget d'investissement s'élèvera à environ 8,5 millions de dollars. L'installation sera mise en service pendant la seconde moitié de l'année 1977 et opérera selon un procédé que la Degussa a mis au point en quatre ans de recherche et qui est depuis deux ans en cours d'expérimentation dans une installation pilote.

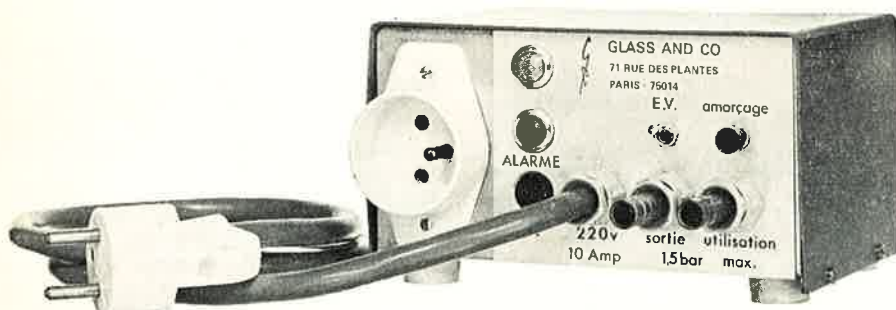
L'amide d'acide nicotinique fait partie du groupe des vitamines B et est indispensable à l'organisme animal et humain. Il en résulte trois domaines importants d'application pour cette vitamine, à savoir l'alimentation des animaux, la pharmacie et l'industrie des denrées alimentaires. L'amide d'acide nicotinique représente un complément précieux de la gamme des produits de la Degussa pour l'alimentation des animaux, gamme qui comprend déjà la methionine et d'autres acides aminés.

Selon des estimations de la Degussa, les besoins mondiaux en acide nicotinique et en amide d'acide nicotinique sont de l'ordre de 8 à 9 000 tonnes par an. Environ un tiers de cette demande provient des États-Unis d'Amérique qui importent environ la moitié de leurs besoins. L'installation de Mobile permettra aux États-Unis d'Amérique de ne plus être tributaires des importations. La Degussa envisage en outre d'exporter, par le canal de son organisation de distribution bien implantée à l'échelle mondiale, une partie de la production, surtout dans les pays membres de la C.E.E.

## Appareil de sécurité d'eau, de chauffage \*

Combien de laboratoires ont-ils été inondés par des tubes de caoutchouc ayant éclaté ou étant sortis des embouts d'appareils en fonctionnement, entraînant par ailleurs l'évaporation du solvant et la carbonisation des produits ?

Cet appareil branché entre vos robinets et les réfrigérants de laboratoire, permet d'arrêter définitivement le circuit de réfrigération et le chauffage en cas d'anomalie : Rupture des tuyaux ou des parties de réfrigération, Arrêt d'eau du circuit d'alimentation, Coupure d'électricité, Élévation anormale de la température, Élévation ou diminution anormale de niveau.





Le plus grand producteur mondial est la Société Lonza de Bâle. Elle exploite à Visp dans le Valais une installation qui a une capacité déclarée de 5 500 tonnes par an, capacité qui est en cours d'extension. En ce qui concerne d'autres producteurs, on peut citer les Établissements Carlo Erba (Italie), Merck (U.S.A.), Nepera (U.S.A.) et Yuki Gosei (Japon). Malgré les surcapacités qui s'esquissent ainsi, la Degussa considère à long terme comme assuré le succès de son projet grâce à l'avantage offert par le lieu d'implantation et à son nouveau procédé économique.

Outre la  $\beta$ -picoline nécessaire à la production de l'amide d'acide nicotinique, la Degussa produira 1 300 tonnes par an de pyridine pure. Au cours des dernières années, le marché de la pyridine synthétique a enregistré un très bon développement notamment par suite du succès des herbicides de bipyridyle. Dans le cas d'un accroissement des besoins, la production de pyridine peut être encore accrue grâce à la possibilité de faire varier le fonctionnement de l'installation de production de  $\beta$ -picoline.

### Usine de butadiène en coparticipation B.P./I.C.I. à Wilton

I.C.I. et B.P. Chemicals International sont maintenant formellement convenus de procéder à la construction d'une usine de butadiène d'une capacité de 90 000 tonnes par an. Ce projet forme un tout avec l'usine d'oléfines en coparticipation B.P./I.C.I. dont la construction est en cours à Wilton, Cleveland (anciennement Teesside). Les plans de la nouvelle usine, qui coûtera 11 millions de livres sterling, seront établis par Lummus Nederland B.V. La surveillance des travaux a été confiée à Engineering Services (Wilton) Limited.

L'installation sera implantée à côté de l'usine d'oléfines B.P./I.C.I. et c'est I.C.I. qui en assurera la direction. Son achèvement est prévu pour fin 1977. Moyens de stockage et appointements contribueront à faciliter les expéditions vers l'étranger.

I.C.I. assumera l'exploitation et l'entretien de l'usine de butadiène, mais les deux sociétés auront des droits égaux dans le partage de son utilisation. Chacune fournira son propre produit de base et recueillera le butadiène provenant de la fabrication.

Le butadiène est principalement utilisé comme produit de base pour la fabrication des caoutchoucs styrène-butadiène et polybutadiène utilisés dans les pneus, les semelles de chaussures, les dossiers de tapis tuftés et les revêtements de sol; celle des caoutchoucs nitriles, destinés aux applications nécessitant une résistance élevée aux huiles; et celle des poudres à mouler A.B.S., utilisées dans de nombreux types de pièces mécaniques ou autres. Le butadiène est aussi de plus en plus employé comme produit de base dans la fabrication de fibres synthétiques.

B.P. Chemicals dispose actuellement, au Royaume-Uni, d'une capacité totale de production de 112 500 tonnes-an de butadiène à Baglan Bay et Grangemouth. La capacité d'I.C.I. au Royaume-Uni est de 80 000 tonnes-an à Wilton.

### Les acides hydroxycarboxyliques polymères en tant que complexants dans la galvanoplastie

Pour les opérations d'épuration, de traitement préalable et de traitement de la surface,

on utilise dans la galvanoplastie des complexants de différents genres. Ils ont pour tâche de lier en quantité suffisante et avec une stabilité suffisante les ions alcalino-terreux ainsi que les ions métalliques lourds usuels dans la galvanoplastie. En outre, les complexes métalliques doivent être faciles à traiter sur le plan de la technique des eaux résiduaires et on doit pouvoir séparer quantitativement les ions métalliques

En conséquence, la possibilité de mise en œuvre d'un complexant dans la galvanoplastie est jugée selon les critères suivants : aptitude du complexant à une liaison complexe à l'égard des ions métalliques, stabilité des complexes métalliques formés et plage de pH et de température dans laquelle le complexant exerce son action. Un autre critère qui voit actuellement son importance s'accroître sans cesse résulte des impératifs de la protection de l'environnement. Les ions métalliques lourds ont une action toxique surtout à l'égard des êtres inférieurs et doivent donc être largement éliminés des eaux résiduaires. Or, lorsque les métaux sont présents en liaison complexe, ceci n'est possible la plupart du temps que si les complexants peuvent être détruits lors du traitement des eaux résiduaires et que les ions métalliques sont « démasqués » et précipités comme hydroxydes ou carbonates difficilement solubles.

Dans le cadre de vastes séries d'essais, le Service Technique d'Application Produits Chimiques de la Degussa de Francfort-sur-le-Main a étudié l'aptitude des acides hydroxycarboxyliques polymères mis au point il y a quelque temps par cette entreprise à leur emploi comme complexants dans la galvanoplastie.

Les essais ont démontré que les acides hydroxycarboxyliques polymères (P.O.C.) sont bien supérieurs aux complexants conventionnels pour ce qui a trait au traitement des eaux résiduaires. Ils ne renferment ni phosphore, ni azote et ne contribuent donc pas à l'eutrophisation des eaux. En outre, ils peuvent être qualifiés de biologiquement compatibles et offrent de bonnes conditions préalables pour la dégradation biologique. Les spécialistes du Service Technique d'Application de la Degussa ont élaboré un procédé d'application universelle permettant une précipitation et une séparation quantitatives aussi bien des P.O.C. que des ions métalliques qui sont liés par ces acides.

L'aptitude des P.O.C. à entrer en liaison complexe avec des ions métalliques peut être comparée approximativement, en milieu pH alcalin, à celle de l'E.D.T.A. Cette aptitude est un peu plus faiblement marquée uniquement en milieu acide que celle de la plupart des complexants utilisés habituellement.

En ce qui concerne leur stabilité, les complexes formés par les métaux et les P.O.C. satisfont dans une très large mesure aux impératifs de la galvanoplastie. Par exemple, en solution faiblement acide, les ions de cuivre sont si fortement liés que la réduction indésirable par le fer qui est plus commun peut être éliminée ou, tout au moins, fortement retardée. Grâce à leur poids moléculaire assez élevé et à leur caractère polyfonctionnel, les P.O.C. possèdent également de bonnes propriétés de dispersibilité et d'émulsion dans l'huile. C'est la raison pour laquelle ils conviennent comme « builder » pour la synthèse d'agents détergents. Ils présentent en l'occurrence l'avantage particulier de ne pas être hydrolysés comme d'autres complexants lors de l'emploi dans des bains de dégraissage à chaud de sorte qu'ils conservent également

pendant plus longtemps leur efficacité intégrale.

Les acides hydroxycarboxyliques polymères de la Degussa sont livrables en lots allant jusqu'à un maximum de 5 tonnes à partir d'une installation-pilote. Il est envisagé de construire une plus grande installation.

### Projet régional asiatique de radioconservation du poisson et des produits de la pêche

Le projet régional asiatique de radioconservation du poisson et des produits de la pêche est le premier projet lancé en application de l'Accord régional de coopération sur le développement, la recherche et la formation dans le domaine de la science et de la technologie nucléaires, conclu sous les auspices de l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique. Il a été officiellement créé par la constitution de son Comité directeur qui s'est réuni à Djakarta du 26 au 30 mai.

Cette réunion a eu lieu au Centre d'études nucléaires de Jimat Pasar, Kebayoran, Djakarta, qui appartient à l'Agence nationale indonésienne de l'énergie atomique. Elle a regroupé des représentants des Gouvernements du Bangladesh, de l'Inde, de l'Indonésie, du Pakistan, des Philippines, de la République de Corée et de la Thaïlande, et des observateurs envoyés par le Japon et le Projet international sur l'irradiation des aliments (Karlsruhe, R.F.A.).

Le Comité directeur du projet est actuellement composé de représentants de l'Inde, de l'Indonésie, des Philippines, de la Thaïlande et de l'A.I.E.A., qui sont les signataires de l'accord relatif à ce projet. On espère cependant que d'autres pays représentés à la réunion participeront aussi au projet et en deviendront prochainement membres à part entière. M. S. Hardjosudiro (Indonésie) est le premier Président du Comité directeur.

Simultanément s'est tenue une réunion de coordination des travaux de recherche dans le cadre du programme de recherche coordonné sur la radioconservation du poisson et des produits de la pêche en Asie. Étant donné les résultats prometteurs d'expériences antérieures effectuées à petite échelle afin d'étudier la radioconservation, on a décidé de concentrer les efforts sur les aspects techniques et économiques de l'irradiation du poisson frais et des produits de la pêche tels que le poisson bouilli, séché ou salé. Ces études comprendront entre autres des évaluations économiques :

a. de l'emploi de la glace pour maintenir à des températures inférieures à 3°C le poisson frais radurisé, b. de l'utilisation de matériaux d'emballage propres à empêcher la réinfestation ou la recontamination du produit, c. de l'énergie nécessaire à l'irradiation du poisson par rapport aux méthodes classiques de conservation. Une répartition des tâches a été proposée. Le Comité directeur a accepté une demande d'assistance du P.N.U.D. au projet régional pour la période 1977-1979. Cette proposition prévoit une aide importante permettant d'accélérer les études de faisabilité technologique et économique.

### Colloque sur les effets radiologiques des rejets des installations nucléaires dans les milieux aquatiques

Plus de 150 scientifiques et spécialistes de 25 États membres de l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique (A.I.E.A.) se sont

réunis en juillet à Otaniemi (Finlande) pour entendre des communications sur les effets radiologiques des rejets des installations nucléaires dans les milieux aquatiques et échanger des vues à ce sujet. Plusieurs participants se sont vivement intéressés au comportement des contaminants radioactifs et de leurs isotopes naturels stables dans tous les composants des écosystèmes aquatiques. Ils ont étudié la question à fond et comparé les résultats obtenus dans divers laboratoires.

Les participants se sont également beaucoup intéressés aux transuraniens à longue période tels que le plutonium et, dans l'ensemble, ils sont parvenus à la conclusion que leurs effets éventuels seraient considérablement atténués du fait que le plutonium se lie fortement aux sédiments du fond et se trouve ainsi éloigné des voies directes par lesquelles il pourrait aboutir à l'homme. Parmi les autres sujets traités figuraient la détermination des voies critiques pour le transfert des radionucléides, l'évaluation des doses à l'homme et aux organismes aquatiques et de leurs effets, ainsi que les facteurs qui déterminent la capacité du milieu aquatique à recevoir les rejets actuels et prévus de matières nucléaires.

De nombreux experts attendent de l'Agence qu'elle poursuive ses activités dans ce domaine et ils ont exprimé l'espoir que d'autres réunions de ce genre soient organisées avant longtemps.

### **D'où vient le mercure trouvé dans les sédiments du lac Léman?**

Les dramatiques images de Minamata (Japon) ont attiré l'attention du monde sur les terribles effets du méthylmercure. Cette substance hautement toxique aurait son origine, selon les hypothèses actuelles, dans le comportement du mercure retrouvé dans les sédiments de la mer proche de l'usine nipponne et sur sa capacité de revenir dans le cycle alimentaire par le canal des micro-organismes, puis du poisson.

La présence, confirmée, de mercure dans les sédiments du lac Léman préoccupe l'opinion publique suisse, encore que les concentrations mesurées dans les fonds de la mer japonaise sont jusqu'à 10 000 fois supérieures à celles trouvées dans le lac, où l'on ne jette pas de méthylmercure comme au Japon.

Dans son dernier numéro, le journal d'entreprise « Alambic » (Usine Ciba-Geigy de Monthey) apporte diverses précisions sur le problème du mercure lacustre. Il précise notamment que les sédiments des lacs de Joux, Bienne, Constance et même du petit lac de Saoseo, dans les Grisons, en renferment aussi sans qu'on s'explique ces concentrations.

Pour ce qui concerne le Léman, les sources de mercure sont diverses : une agglomération urbaine de l'importance de Lausanne en rejette entre 40 et 80 kg par an. Il y a du mercure dans les charbons et les huiles de chauffage. Ce métal lourd est utilisé comme fongicide dans l'agriculture, comme désinfectant en médecine dentaire, dans les mini-piles électriques. Des rivières, telles les Dranses, en charrient une quantité importante, sans qu'on puisse en connaître l'origine.

L'industrie chimique utilise du mercure pour certains procédés de fabrication. A Monthey on s'en sert pour l'électrolyse du chlorure de sodium et comme catalyseur. Malgré les précautions prises, une partie du mercure utilisé pour des fabrications s'échappe dans les eaux du Rhône; ces pertes mesurées au sortir de la station

d'épuration des eaux, se sont élevées en 1974 à 710 grammes par jour en moyenne.

Ce problème est depuis longtemps une préoccupation majeure des dirigeants de l'entreprise, conscients du fait qu'il faut absolument limiter les apports de mercure au lac, même si l'on ne sait encore que peu de choses sur la transformation du mercure en méthylmercure par les bactéries dans les fonds lacustres.

Les investissements destinés uniquement à la lutte contre ces pertes se sont déjà élevés à 4 millions de francs; de nouvelles mesures sont en projet qui demanderont 6 millions de francs supplémentaires pour abaisser encore les pertes dans les procédés d'électrolyse du chlorure de sodium.

Là où le métal lourd est aujourd'hui utilisé comme catalyseur, un nouveau procédé sera appliqué qui ne fera plus appel au mercure. A fin 1976, les pertes quotidiennes seront ramenées de 710 g/jour à 200 g; lorsque le nouveau procédé sera opérationnel, on descendra à 50 g/jour.

A l'image de l'industrie, on doit attendre de l'homme de la rue qu'il prenne sa part à la lutte contre les risques de pollution par le mercure; par exemple en ne jetant plus les mini-piles usées et en les rendant à son fournisseur. Ce faisant, il aidera à maîtriser un problème important et à permettre le recyclage d'un métal relativement rare.

### **Les usines d'engrais ne suffisent pas à la demande**

Alors que le spectre d'une pénurie alimentaire généralisée se fait de plus en plus menaçant, doit-on craindre, dans un avenir plus ou moins éloigné, une pénurie d'engrais?

En fait, les matières premières nécessaires à la fabrication des engrais sont encore en quantité suffisante sur la surface du globe. Ce qui fait défaut, ce sont les investissements dans ce secteur de l'industrie. Selon Raymond Ewell (Revue Cérès), chaque fois qu'un pays accroît sa population de 6 millions d'habitants, il lui faut une nouvelle usine d'engrais qui coûte à peu près 500 millions de francs.

D'après ce calcul, les investissements mondiaux devraient se monter actuellement à 8 milliards de dollars par an, et, en 1980, à 12 milliards. C'est tout simplement irréalisable, estime Ewell. Actuellement, ils n'atteignent que 4 ou 5 milliards.

### **La chimie est indispensable à Sherlock Holmes**

Depuis la fameuse loupe de Sherlock Holmes, la chimie et la technique ont permis un développement considérable des sciences judiciaires : la composition du poison qui a permis d'assassiner, l'origine géographique d'une drogue, les éléments du sang qui déterminent la paternité, la nature d'une encre qui prouve la falsification d'un chèque, la teneur de l'haleine en alcool ne sont que quelques-unes des données aujourd'hui indispensables à la police et à la justice pour remplir leur mission.

A Zurich, les services de la chimie légale occupent à eux seuls la moitié des surfaces dont dispose l'Institut universitaire de médecine légale. C'est là que se sont réunis durant une semaine (8 au 12 septembre) plus de 700 spécialistes participant au 7<sup>e</sup> Congrès mondial des sciences judiciaires, présidé par M. le Docteur Hanspeter Hartmann, professeur à l'Université de Zurich.

Pour l'occasion, les organisateurs ont monté une passionnante exposition ouverte gratuitement au grand public pendant la durée du congrès. Une quarantaine de fabricants suisses et étrangers présentent dans le Lichthof de l'Université de Zurich des appareils extraordinaires, dont certains en activité, qui permettent à la science judiciaire d'être toujours plus précise et efficace pour démasquer les coupables ou blanchir les innocents. L'une des attractions de cette présentation était une voiture de la police anglaise équipée de pneus qui résistent aux coups de feu

### **En Suisse : 184 nouveaux docteurs en chimie**

184 thèses de doctorat dans les diverses disciplines de la chimie ont été présentées et soutenues en 1974 (dont 10 par des jeunes filles) dans les grandes écoles de Suisse. Avec 72 titres de docteur en chimie, l'École Polytechnique fédérale de Zurich vient en tête, suivie par les Universités de Bâle (25), Berne (17), Zurich (17), Lausanne (16), Genève (15), Fribourg (12), École Polytechnique fédérale de Lausanne (7), Neuchâtel (3).

### **Le ver à soie sera nourri artificiellement**

Le prix élevé de la soie naturelle est fonction, notamment, du fait qu'il faut nourrir le ver de feuilles de mûriers. Des chercheurs japonais ont trouvé un aliment artificiel fait d'un mélange de tourteaux de soya, d'amidon et de substances chimiques inorganiques, auquel on ajoute pour « donner le change » quelques feuilles de mûriers finement hachées. Cette nourriture, peu onéreuse, fait espérer une production massive, régulière et bon marché de la soie. Il a fallu dix ans d'efforts et dix millions de francs d'investissements pour aboutir à ce que la soie produite à partir des cocons de vers nourris artificiellement soit d'aussi bonne qualité que celle obtenue selon les méthodes traditionnelles de la sériculture. La première magnanerie nouveau style est japonaise et permettra une production annuelle de 50 tonnes de soie.

### **L'éthylène fait mûrir... et pourrir les fruits**

« Une seule pomme pourrit et des centaines se gâtent ». Cette constatation, que les ménagères ont faite de tous temps, vient seulement d'être expliquée scientifiquement. On a découvert qu'il suffit qu'une pomme soit « tapée » pour qu'elle se mette à dégager de l'éthylène, qui se forme à partir des acides aminés contenus dans le fruit. Cet éthylène a pour effet de stimuler l'activité des enzymes qui commandent les mécanismes de maturation et de pourriture des fruits, ce qui explique le caractère « contagieux » du phénomène.

On a mis à profit cette constatation pour imaginer deux mesures pratiques à l'usage du commerce de fruits :

a. dans les entrepôts où séjournent des fruits cueillis verts, on ajoute un peu d'éthylène à l'air ambiant, ce qui a pour effet d'accélérer leur maturation pour qu'ils soient « à point » au moment d'être mis en vente. C'est ce procédé qui permet aujourd'hui d'avoir des bananes pendant presque toute l'année.



b. dans les entrepôts où les fruits risqueraient de se mettre à pourrir en attendant d'être mis en vente, on ajoute à l'air ambiant une part de gaz carbonique, dont l'effet est de neutraliser celui de l'éthylène, donc de ralentir le développement des phénomènes de pourriture.

## Les plus grandes entreprises chimiques mondiales en 1974

La revue professionnelle anglaise « Chemical Age » vient de publier son classement annuel des 200 plus grandes entreprises mondiales de l'industrie chimique, prenant pour critère le chiffre d'affaires 1974 de chaque groupe, calculé sur le cours moyen du dollar américain pendant l'année.

La première entreprise de ce classement est BASF (Allemagne fédérale) avec 8,5 milliards de dollars, suivie par Hoechst (Allemagne fédérale, 7,8 milliards) et I.C.I. (Grande-Bretagne, 7,3 milliards).

## Nouvelles des Communautés européennes

### Alerte au plomb

La consommation annuelle de plomb dans la Communauté européenne s'élève à plus d'un million de tonnes. Parmi les plus importantes utilisations de plomb, il y a : les additifs à l'essence, les batteries électriques, les peintures, les vernis, les émaux, les matières plastiques, les céramiques, l'imprimerie, les canalisations et certains insecticides. C'est dire s'il est important de protéger la santé de la population contre les effets de tout le plomb présent dans l'environnement. Et c'est bien pourquoi le plomb et ses composés sont considérés comme polluants de la première catégorie (et donc à examiner en priorité) dans le programme d'action de la Communauté européenne en matière d'environnement. La Commission européenne vient de transmettre au Conseil de ministres deux propositions de directives relatives au plomb dans l'environnement.

La première directive préparée par la Commission européenne a pour objet de fixer les normes biologiques à respecter par les États membres pour protéger la santé des populations du fait de la contamination de l'environnement par le plomb en dehors des lieux de travail.

On imagine combien il est difficile de surveiller les multiples sources de plomb dans l'environnement. C'est donc en contrôlant la cible (l'homme dans ce cas) par rapport à des niveaux préalablement établis qu'il est possible de prendre vis-à-vis de ce polluant les actions qui s'imposent.

La directive préparée par la Commission européenne définit les méthodes scientifiques à utiliser pour surveiller le taux de plombémie dans le sang et les modalités des échantillonnages à effectuer auprès des populations pour s'assurer que la limite de sécurité n'est pas dépassée. Des prélèvements seront donc effectués dans toutes les régions urbaines de plus de 500 000 habitants et auprès de groupes de populations habitant près de sources particulières de pollution par le plomb. Dans chaque pays, le nombre global d'analyses ne devra pas être inférieur à 50 analyses par million d'habitants et la fréquence ne devra pas être inférieure à une série d'analyses tous les deux ans dans la même région.

Avant le 1<sup>er</sup> juillet de chaque année, les États membres transmettront à la Commission européenne les résultats des

analyses et un rapport annuel établira les niveaux de contamination de l'homme par le plomb dans la Communauté. Lorsque les résultats des analyses indiqueront une cote d'alerte, les États membres de la Communauté rechercheront immédiatement les sources et prendront les mesures appropriées après avis de la Commission européenne. Pour les cas plus graves, une procédure d'urgence est prévue. Un comité spécialisé veillera à ce que les normes biologiques et les modalités de surveillance de la population soient adaptées en fonction des progrès de la science et de la technique.

Les poumons sont particulièrement exposés à l'action spécifique du plomb. C'est pourquoi la Commission européenne a préparé une directive qui fixe les normes de qualité atmosphérique, c'est-à-dire les concentrations maximales de plomb dans l'air en deçà desquelles il n'y a pas d'effet nocif du plomb sur les poumons. L'objectif est de maintenir la contribution du plomb contenu dans l'air à moins du quart de l'exposition globale. Les États membres de la Communauté européenne adopteront les mesures appropriées pour que ces normes soient atteintes avant 1980.

Comme pour les normes biologiques, les pays de la Communauté sont invités à transmettre à la Commission européenne le résultat des prélèvements et un rapport annuel sera établi pour apprécier les progrès réalisés. L'adaptation de la directive aux progrès de la science et de la technique sera assurée au fur et à mesure par un comité spécialisé.

Rappelons que la Commission européenne se préoccupe également de la présence du plomb dans l'essence, dans l'eau potable, dans les fourrages pour animaux, dans les décorations d'objets en céramique et autres ustensiles en contact avec des denrées alimentaires.

Un séminaire vient de se tenir à Galway (Irlande). Galway est un lieu particulièrement bien choisi, puisqu'on trouve là le Western Health Board, Regional Hospital, qui a acquis une expérience exceptionnelle due à la proximité des mines de plomb de l'Irlande de l'Ouest. Au cours de ce séminaire, les spécialistes ont examiné un grand nombre d'études épidémiologiques sur le plomb qui ont été réalisées en Europe au cours des dernières années. Le Regional Hospital de Galway sera responsable d'un projet pilote sur l'échantillonnage biologique de la population en vue de déterminer les taux de plombémie ou l'activité enzymatique dans le sang.

### Alimentation humaine

Depuis sa création, en avril 1974, le Comité scientifique communautaire de l'alimentation humaine a rendu son avis, à la demande de la Commission européenne, sur les sujets suivants : contamination des denrées alimentaires, et notamment des produits de la pêche, par le mercure ; effets sur la santé humaine de la consommation des huiles de colza ; admissibilité de certains nouveaux agents conservateurs.

Le Comité a actuellement à son programme : une révision de la liste des matières colorantes pouvant être employées dans les denrées alimentaires ; l'évaluation toxicologique de l'éthoxyquine utilisé pour le traitement de la surface de certains fruits.

La Commission européenne va consulter prochainement le Comité scientifique de l'alimentation humaine sur : les arômes ;

certains anti-oxygènes ; certains agents pour le traitement des fruits.

Le Comité se réunit en principe six fois par an. A ces réunions s'ajoutent celles des groupes de travail dont le nombre est fonction de la complexité des sujets à l'étude.

### Durété de l'eau potable et santé

Sur le thème « Durété de l'eau potable et santé publique », un colloque scientifique organisé par la Commission européenne a permis d'établir qu'à une faible durété de l'eau correspond une augmentation de la fréquence des maladies cardiovasculaires. Au moment précisément où l'on prépare les normes destinées à définir la qualité des eaux utilisées pour la consommation humaine, un certain nombre d'obligations ont été dégagées concernant notamment la nécessité d'une concentration minimale requise pour la durété, le calcium et le magnésium dans les eaux potables, la nécessité de normes restrictives sévères pour les éléments traces indésirables ou toxiques et la prise en considération du rôle important que peuvent jouer le sodium et le potassium.

En outre, du point de vue pratique, il convient d'être très attentif aux possibles conséquences néfastes pour la santé des modifications des équilibres physico-chimiques dans les eaux potables : adoucissement, mélange d'eaux dures avec de l'eau adoucie. Ces opérations doivent être contrôlées avec beaucoup de soin à la fois du point de vue technique et du point de vue analytique, faute de quoi on risque de rendre dangereuses pour la santé publique des modifications de la structure des eaux parfois nécessaires pour assurer le confort des usagers et le fonctionnement normal des installations intérieures des immeubles.

### Agents conservateurs dans les denrées

Depuis 1963 déjà, la Communauté a adopté une liste unique des produits chimiques dont l'emploi est autorisé comme agents conservateurs dans les denrées destinées à l'alimentation humaine. Ces produits doivent toutefois respecter divers critères de pureté. La Commission européenne vient d'établir (et propose au Conseil de ministres d'adopter) les critères de pureté d'une nouvelle série de produits qui sont : le sulfite de calcium, le *p*-hydrobenzoate de méthyle, le bisulfite de calcium, le thiabendazole, l'acide formique ainsi que ses sels de sodium et de calcium et l'hexaméthylènetétramine. La Commission européenne propose en outre d'adopter trois autres agents conservateurs : le dérivé sodique du *p*-hydroxybenzoate de méthyle, le nitrite de potassium et le propionate de potassium. Ces trois derniers produits ont la particularité de figurer dans l'acte d'adhésion de l'Irlande, du Danemark et de la Grande-Bretagne au Marché commun : il était même prévu que ces pays pourraient ne renoncer à l'usage de ces produits qu'à fin 1977. Après avis du Comité scientifique de l'alimentation humaine, la Commission européenne propose au contraire que ces produits soient acceptés dans la Communauté : leur utilisation comporte manifestement des avantages économiques.

### La protection des mers et la Communauté européenne

Depuis quelques années, les pêcheurs qui jettent leurs filets sur les bancs des Flandres, au large de Calais, ramènent fréquemment des poissons qui présentent

des ulcérations ou des tumeurs dont la distribution sur la peau ou sur les muqueuses varie selon les espèces. L'Institut scientifique et technique des pêches maritimes de Boulogne n'a pas encore pu déterminer la cause de cette maladie. Le bateau océanographique Talassa a été envoyé en renfort pour effectuer des prélèvements et compléter les recherches.

Cette inquiétante information justifie toute l'importance que la Commission européenne attache à la prévention de la pollution marine, au point d'y avoir consacré de longs paragraphes dans le Programme des Communautés en matière d'environnement. La pollution marine ne peut être combattue efficacement que par une action

conjuguée aux niveaux national, communautaire et international.

#### L'acide érucique est-il nocif?

L'acide érucique s'est trouvé au centre du débat sur les effets nocifs que pourrait avoir l'huile de colza sur la santé humaine. Bien que les travaux scientifiques n'aient pas entièrement démontré les effets nocifs de l'acide érucique, la Commission européenne a estimé prudent (et a proposé au Conseil de ministres) de fixer un taux maximal d'acide érucique dans les graisses, les huiles et la margarine destinées à l'alimentation humaine. La teneur en acide érucique de ces produits, calculée sur

leur teneur totale en acides gras dans la phase grasseuse, ne devrait pas dépasser 15 % du 1<sup>er</sup> juillet 1976 au 30 juin 1977 et 10 % à partir du 1<sup>er</sup> juillet 1977. Les producteurs de graines de colza de certains États de la Communauté ont été incités par les circonstances à ne pas attendre les mesures communautaires pour entamer la conversion de leurs cultures de colza et pour utiliser les variétés à faible teneur en acide érucique. C'est le cas, notamment, de la France qui a procédé à la substitution des variétés dès les ensemencements de l'automne 1973 et de l'Allemagne et du Royaume-Uni qui ont pratiqué la même opération au cours de l'automne 1974.

---



## Friedel (1832-1899)



(Photo Roger-Viollet)

Quelque quinze ans après Gerhardt et Wurtz, Strasbourg voit naître Charles Friedel, le 12 mars 1832. Son lycée protestant et sa Faculté des Sciences forment à leur tour le futur chimiste qui ne tient guère à diriger plus tard la banque paternelle. A vingt ans le jeune Charles est accueilli au Museum par son grand-père maternel, le zoologiste Georges Duvernoy. Ses études une fois terminées, il entre le 10 novembre 1854 au laboratoire de son compatriote Wurtz, comme élève payant, tout en trouvant une place de préparateur à l'École des Mines. Charles Friedel soutient sa thèse en 1869 seulement, à trente-sept ans, avec un travail très remarqué sur les aldéhydes et les cétones. Minéralogiste de vocation, il obtient en 1876 la chaire de minéralogie de la Sorbonne. Le voici cependant qui succède à Wurtz en 1884, puis qui obtient des pouvoirs publics la création d'une École de chimie industrielle \*. Il connaît la joie de voir se développer la nouvelle École lorsque la mort le surprend à soixante-sept ans, le 20 avril 1899.

\* Devenue aujourd'hui, comme on le sait, l'École Nationale Supérieure de Chimie.

\* \*

Acétophénone, isopropanol, pinacone, pina-coline, acide triméthylacétique et autres

congénères, tels sont sans doute les termes nouveaux dont Friedel a su décrire les préparations et fixé les structures avec ses amis Ladenburg et Silva. Silicichloroforme, éther siliciformique, siliciodoforme, iodure de silicium et autres apparentés, telles sont aussi les substances qu'il a obtenues dans une étude habile où un parallélisme s'est fait jour entre les réactivités du silicium et du carbone. Dérivés de l'oxyde titanique, tels sont encore les produits qui ont révélé ou confirmé à ses yeux une certaine analogie entre le titane et le fer, comme les notions d'isomorphisme avaient d'ailleurs permis de le prévoir. Recherches qui, toutes, avaient été suggérées par des vues théoriques plus ou moins dérivées des conceptions de Gerhardt.

Mais avec les travaux sur le chlorure d'aluminium, qui forment l'armature principale de l'œuvre, celle que tous les organiciens garderont longtemps en mémoire, rien qui vienne, au début, d'un raisonnement, d'une quelconque logique. Seule l'observation expérimentale en fixe le cours, avec son caractère si souvent fortuit chez ceux qui ne laissent pourtant rien au hasard.

Dans un premier temps, Friedel et Crafts cherchaient à convertir en iodure un chlorure organique à l'aide d'iodure d'aluminium, ou plus commodément à l'aide d'un mélange stœchiométrique d'iode et de poudre d'aluminium. Chacun l'imagine volontiers, la réaction était des plus violentes, mais elle ne conduisait pas pour autant à l'iodure organique cherché. Fait curieux, elle demeurerait aussi vive si l'on supprimait l'iode, et l'aluminium se retrouvait alors dans la liqueur à l'état de chlorure. Fait encore plus singulier, le chlorure d'aluminium réagissant sur le benzène et le chlorure d'amyle conduisait à l'amylobenzène. Une remarquable méthode de substitution aromatique venait d'être trouvée. Elle conduisait aussitôt à obtenir le toluène, le xylène, le mésitylène, etc..., jusqu'à porter successivement l'action du chlorure de méthyle, en présence du chlorure d'aluminium, sur les six sommets benzéniques.

L'extension de la réaction de Friedel-Crafts est dès lors exceptionnellement rapide. En opérant dans la série benzénique, on obtient les homologues du diphenylméthane. Le chloroforme fournit le triphenylméthane, de l'acétylène on passe au styrolène. Le naphthalène, l'anthracène, le fluorène, et en général tous les acènes obéissent aux mêmes réactions, à l'exception toutefois d'une suite d'hétérocycles oxygénés, soufrés ou azotés, et de certains hydrocarbures fournissant des produits secondaires parfois imprévus. On peut d'autre part obtenir à l'aide de phosgène ou de chlorures d'acides de nombreuses cétones symétriques ou

dissymétriques. Innombrables sont aujourd'hui les exemples des synthèses pratiquées à l'aide de chlorure d'aluminium, selon de larges variantes expérimentales.

\* \* \*

N'ayant pu passer ici en revue, dans le détail, les nombreuses et importantes recherches de Friedel, nous nous devons cependant de rappeler l'intérêt exceptionnel qu'il tint à réserver à la Société Chimique.

Élu à vingt-six ans, le 29 mai 1858, en même temps que Wurtz, Friedel devient aussitôt l'un des membres les plus actifs du groupement scientifique qui venait à peine d'être fondé. Il en devenait le secrétaire en 1862, puis il prenait en charge la direction de son *Bulletin* et trouvait avec son ami Scheurer-Kestner les ressources que réclamait d'urgence une situation financière en péril. Friedel tentait aussi, dans le même temps, de créer au sein de la Société une section industrielle qui, hélas,

devait être bientôt décevante. La Société Chimique sut prouver sa gratitude à cet animateur fervent en le portant quatre fois à sa présidence, en 1870, 1871, 1880 et 1888.

L'Angleterre n'honora pas moins Friedel en lui décernant sa très enviable médaille Davy, puis, le 15 août 1894, en le nommant docteur *honoris causa* de l'Université d'Oxford.

Chemicus



## Analyse des livres reçus

*Electron spin resonance. Vol. 2, Senior Reported : R. O. C. Norman, publié par The Chemical Society, Londres, 1974 ; 349 p. ; £ 9,50.*

Consacré à la littérature R.P.E. publiée entre juin 1972 et novembre 1973 (soit près de 2 000 références), ce deuxième volume, œuvre d'une équipe de reporters sous la direction de R. O. C. Norman témoigne de la vitalité de ce domaine de la spectroscopie hertzienne qui se développe, plus ou moins dans l'ombre de la R.M.N., dans un nombre restreint de laboratoires très actifs. On trouvera ainsi traités tour à tour :

les *aspects théoriques* de l'analyse — par des méthodes *ab initio* ou semi-empiriques — des couplages hyperfins et des facteurs *g* dans les spectres en solution (C. Thomson) ;  
l'*Endor* (dans les solides et en solution) et l'*Eldor* — dont le développement se révèle ralenti, mais non pas faute d'intérêt scientifique (N. M. Atherton) ;  
les *processus de relaxation et les largeurs de raie* (P. W. Atkins), en insistant sur leur relation avec les mouvements moléculaires lents dans les liquides en particulier en présence de marqueurs de spin (le cas des solides n'est discuté que lorsqu'il apporte des informations d'ordre chimique) ;  
les *états triplets et les biradicaux* (A. Hudson) dont l'étude s'effectue de plus en plus fréquemment par les méthodes de double résonance microonde optique (phosphorescence) ;  
les *ions radicaux, les paires d'ions* — dont de nombreuses espèces nouvellement découvertes — et leurs processus dynamiques (R. F. Adams et W. E. J. Foster) ;  
les *ions de transition* (J. F. Gibson) ;  
les (petits) *radicaux minéraux* tels que MgOH, BS ou — plus curieusement — CH<sub>3</sub> ou Me<sub>3</sub>PO (T. A. Claxton et B. W. Fullam) ; un tableau rassemble les résultats obtenus à l'état solide et en surface. Les radicaux dus à l'irradiation sont également considérés ;  
les *radicaux organiques* (B. C. Gilbert et R. C. Sealy). Ce chapitre, de loin le plus long de l'ouvrage, témoigne de l'intérêt toujours vif porté aux études sur la formation, la structure et les réactions de ces radicaux (y compris ceux piégés dans les solides). La stéréospécificité des couplages hyperfins, les applications cinétiques en temps résolu sont, parmi d'autres, traitées en détail ;  
les *radicaux organométalliques* (A. Hudson) — terme pris au sens large puisqu'une part appréciable des exemples traite des dérivés organo-silylés et phosphorés ;  
les *facteurs g des radicaux en solution* (A. J. Dobbs). L'utilité des valeurs de *g* pour identifier les radicaux (en particulier en C.I.D.N.P.) rend particulièrement utile la compilation que voici des valeurs connues, la dernière remontant à 1964. A cet effet, les espèces sont classées par atome central (C, O, N, S, etc.) ;  
les *systèmes biologiques*, qui ont fait récemment l'objet d'un ouvrage (« Biological applications of E.S.R. », ed. H. M. Swartz, J. R. Bolton et D. C. Borg, Wiley-Interscience 1972) constituent évidemment l'un des domaines d'élection de la technique, en particulier par l'usage du marquage de spin qui a permis par exemple d'élucider la structure secondaire des lécithines et des membranes, la conformation des protéines, etc. (T. Lund et J. B. Raynor).  
G. Mavel.



*Advances in polymer science. Vol. 12,*  
*par Cantow & al.,*  
*publié par Springer-Verlag, Berlin, 1973; 190 p.; U.S.*  
*\$ 32,00.*

Dans un premier chapitre (64 p., 132 réf.), K. Osaki (Univ. de Kyoto) décrit l'état actuel des connaissances sur les *propriétés viscoélastiques des solutions diluées de polymères*. L'examen des données à basse et haute fréquence pour des concentrations extrêmement faibles fournit en effet, en se basant sur la théorie de Zimm dans ses diverses versions, des indications sur les mouvements propres de plus ou moins grande amplitude des chaînes, en fonction de la masse moléculaire, du solvant et de la température. De nombreux résultats expérimentaux sont présentés, pour le polystyrène en particulier.

W. L. Carrick (Union Carbide) part ensuite de la description détaillée des systèmes catalytiques et de la structure des polymères (par rayons X et R.M.N. en particulier) pour discuter le *mécanisme de la polymérisation Ziegler-Natta des oléfines* (22 p., 38 réf.). Le rôle du cocatalyseur, la nature du site actif, l'activation initiale de l'oléfine et l'obtention de la stéréo régularité sont ainsi envisagés tour à tour.

Le troisième chapitre, par C. Tosi et F. Ciampelli (Montecatini Edison) est consacré à l'*utilisation de la spectroscopie infra-rouge dans l'étude des copolymères éthylène-propylène* (44 p., 101 réf.). Au moment où la R.M.N. du carbone-13 s'affirme comme la méthode d'analyse par excellence de tels systèmes, il paraît bon de faire un bilan, très riche, de l'apport antérieur de l'infra-rouge à la solution des divers problèmes structuraux qui se posent (à l'exclusion de toute étude sur l'état solide) : analyse des compositions (quatorze méthodes ont été proposées à cet effet, basées sur l'observation de diverses bandes à partir d'échantillons de référence étalonnés par marquage radioactif ou par R.M.N. du proton), détermination de la distribution des séquences (à partir, par exemple, d'une analyse sur ordinateur de la région 10-14  $\mu$  — il est à noter que les données expérimentales sont toutes en longueurs d'onde), détermination des défauts d'enchaînement des copolymères (doubles branchements, inversions, etc.). La « mesure » des cristallinités est également décrite ainsi que l'extension des méthodes aux terpolymères éthylène-propylène-diène.

K. Tsuji (Sumitomo) montre enfin l'*apport de la R.P.E. à l'étude de la photo-dégradation des polymères* (60 p., 137 réf.). Après avoir rappelé les grandes lignes des mécanismes de décomposition et les effets en résultant sur les caractéristiques des matériaux, l'auteur passe en revue les observations faites sur les principales familles (polyoléfines, P.V.C., polystyrène, P.M.M.A., polyéthers, etc.). Le cas des polyéthylènes et polypropylènes, le plus documenté, illustre pleinement la richesse des spectres réalisés dans une grande variété de conditions expérimentales pour l'identification des processus primaires de formation des radicaux et des étapes de leur évolution lors de réactions secondaires : la comparaison avec les études de dégradation sous radiation ionisante se révèle d'ailleurs pleine d'enseignement. De nombreux autres cas pour lesquels les études détaillées et l'élucidation des mécanismes restent à faire sont décrits.

G. Mavel.

*Mechanical properties of polymers and composites (en 2 volumes),*

*par Lawrence E. Nielsen,*  
*publié par Marcel Dekker, New York, 1974; Vol. 1, 255 p.;*  
*\$ 24,50; Vol. 2, 298 p.; \$ 28,75.*

Fort connu pour ses travaux sur la rhéologie et les propriétés mécaniques des polymères, Nielsen nous livre ici le fruit de son expérience industrielle à Monsanto et de son expérience d'enseignant associé à la Washington University de Saint-Louis. Partant d'un niveau relativement élémentaire en ce qui concerne la mécanique mais embrassant de manière homogène l'ensemble des aspects structuraux de l'utilisation des matériaux macromoléculaires, l'ouvrage se révélera précieux pour tous ceux qui ont à les mettre en œuvre et qui souhaitent mieux comprendre les comportements observés. En effet, à la relative simplicité des métaux, les polymères opposent toute une gamme de propriétés complexes (relaxation, viscoélasticité, etc.) qui dépendent de paramètres chimiques plus ou moins bien connus (masse et orientation moléculaires, réticulation, branchement, etc.). Ordonner les observations, fut-ce sous forme de relations empiriques ou d'équations approchées, se révèle particulièrement nécessaire ; c'est à quoi s'emploie Nielsen.

Tournant donc à peu près résolument le dos aux aspects théoriques (que l'on trouve traités en détail, par exemple, dans l'ouvrage collectif sur la « Rhéologie », édité par B. Persoz) faisant au contraire constamment appel aux exemples que fournissent les polymères usuels, Nielsen traite ainsi successivement :

*les propriétés élastiques* en tension, flexion, vibration, en insistant sur les aspects structuraux, en particulier dans le cas des copolymères et des mélanges de polymères ;

*le fluage et la relaxation des contraintes* permettant l'analyse de la distribution des temps de relaxation par des modèles du type W.L.F. (une table des courbes maîtresses que contient la littérature est donnée) ; la notion de température de transition est ainsi bien dégagée ; *les propriétés dynamiques*, qui fournissent le plus gros chapitre de

l'ouvrage, sont décrites avec les diverses méthodes expérimentales disponibles, tel le Torsional Braid Analyzer. Leur utilité pour l'étude des temps de relaxation est soulignée, de même que les relations implicites entre les propriétés dynamiques et les propriétés de fluage et de relaxation. L'intérêt pratique de ces propriétés (dans les matériaux amortissants en particulier) n'en est pas pour autant oublié ; *le comportement en allongement-déformation* jusqu'à la rupture qui, fonction de la température et de la vitesse de déformation, se révèle très sensible, lui aussi, aux effets structuraux (enchevêtrement, réticulation, cristallinité, orientation moléculaire, plastification interne ou externe). Les théories de la propagation des ruptures de Griffith, Chen, Williams sont décrites dans leurs grandes lignes de même que le modèle du seuil de plasticité ;

*les diverses propriétés physiques d'usage* : température de déflexion sous charge, comportement en fatigue, en frottement, tenue à l'abrasion, à l'usure, à la rayure, à l'indentation, etc. Normes et méthodes d'essai sont citées pour ces propriétés d'utilité immédiate pour l'apporteur. Seule parmi celles qui sont importantes, manque l'adhésivité dont l'intérêt se passe de commentaires (mais qui a fait l'objet d'ouvrages récents et bien documentés, comme ceux de Patrick ou de Houwink et Salomon).

Après l'exposé des propriétés des polymères proprement dits, Nielsen se tourne vers les « matériaux polymériques » :

*polymères chargés* dont il décrit les propriétés à partir de la rhéologie des suspensions. C'est l'occasion d'introduire les effets d'adhésion liant-charge et leur répercussion sur le comportement du matériau chargé (effet de peau, démouillage des charges, porosité, rôle des promoteurs d'adhésion) ; on regrettera à cette occasion que l'auteur ne traite pas le gonflement de ces systèmes et la théorie de Kraus, en particulier). La description, très fine, se complète par celle des mousses et des interpolymères ;

*polymères renforcés* dont on connaît les développements spectaculaires depuis les premiers matériaux fabriqués en 1941 par Corning Glass et Pittsburgh Plate Glass et qui fournissent des matériaux de structure exceptionnels mais exigent une maîtrise délicate de leur mise en œuvre.

La lecture de ces deux volumes prouve sans équivoque que Nielsen a parfaitement atteint son but ; en sachant doser l'expérience et l'approche de la théorie, en élargissant son propos à tout ce qui touche à l'usage des matériaux macromoléculaires, il a su fournir à tous ceux qui les conçoivent, les mettent au point et les utilisent le manuel de référence pour ce qui dépasse leur propre spécialité.

G. Mavel.

*Organometallic reactions. Vol. 5,*

*par E. I. Becker,*

*publié par John Wiley et Sons, Chichester, 1975; 446 p.;*  
*£ 19,00.*

Cette série d'ouvrages plus spécialement consacrée à l'aspect préparatif des complexes organométalliques vient de faire paraître son 5<sup>e</sup> volume. Celui-ci comprend les chapitres suivants :

Les réactions des composés organométalliques du thallium (A. G. Lee, 99 pages, 271 références) : cet article fait un bilan assez complet de la chimie de cet élément relativement peu étudié.

Les réactions des composés bimétalliques comportant des liaisons métal-métal alcalin (N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev et O. A. Kruglaya, 212 pages, 704 références) : après une partie qui traite des méthodes de synthèse de ce type de produit et un rapide exposé des problèmes liés à leurs structures, les auteurs donnent une bonne idée de la richesse de réaction de ces composés. Comme les auteurs ont arrêté leur travail en 1972, un appendice complète l'article en donnant les principaux résultats de 1972-1973.

La réaction des complexes organométalliques avec le gaz carbonique (M. E. Volpin et I. S. Kolomnikov, 74 pages, 354 références) : les auteurs décrivent rapidement les propriétés physiques et structurales de CO<sub>2</sub> ainsi que sa réaction avec les métaux des groupes I à IV. Ils s'attardent plus longuement sur sa réaction avec les métaux de transition car elle est, en effet, particulièrement riche de possibilités. Les composés organoaluminiques insaturés (K. L. Henold et J. P. Oliver, 42 pages, 117 références) : ce chapitre étudie la préparation et la réaction des dérivés aluminiques comportant des groupements aromatiques, oléfiniques ou acétyléniques.

Ces articles plus particulièrement orientés vers la synthèse organométallique comportent les modes opératoires pour la préparation de quelques composés types et de nombreux tableaux qui facilitent la recherche d'une réaction.

Ce livre, bien présenté et facile à utiliser sera très apprécié par toutes les personnes qui travaillent avec les composés organométalliques.

B. Denise.

*Gas chromatography of coating materials,*

*par J. K. Haken,*

*publié par Marcel Dekker, New York, 1974; 334 p.;*  
*\$ 29,75.*

Ce livre, comme son titre l'indique assez, est consacré à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse de toutes les matières premières utilisées pour faire des peintures, revêtements, vernis, ...



Des chapitres sont consacrés à l'analyse des solvants, des plastifiants, des solvants pour aérosols, des monomères bruts et des monomères résiduels dans les polymères, des polyesters et différents résines, des huiles végétales et acides gras, des différents additifs, des revêtements, polymères et films par pyrolyse. Enfin, quelques chapitres sont consacrés à des généralités jugées utiles concernant la méthode elle-même. Ces rappels sont nettement insuffisants, en particulier le chapitre relatif à l'analyse quantitative qui ne s'élève pas au-dessus des banalités usuelles et ne fournit aucun élément sérieux permettant d'aider l'analyste à améliorer la précision de ses mesures. La section sur les références générales souffre de lacunes remarquables comme l'absence de référence à tout ouvrage général sur la chromatographie en phase gazeuse, au premier symposium sur la chromatographie pyrolytique (mais le second est mentionné), dans un ensemble par ailleurs très complet et bien présenté.

Les chapitres spécialisés sont dans l'ensemble d'un intérêt bien supérieur et contiennent une grande quantité de données pertinentes et d'informations utiles sur les méthodes analytiques variées utilisées pour la solution des problèmes examinés.

A l'exception de l'analyse du chlorure de vinyle à l'état de traces, tous les problèmes analytiques qui se posent au spécialiste des peintures et vernis et beaucoup de ceux qui se posent au spécialiste des matières plastiques, sont abordés et discutés clairement. Un grand nombre de références est indiqué aux travaux de la littérature, les publications récentes (70-73) étant couvertes d'une manière beaucoup moins exhaustive.

En résumé, il s'agit là d'un bon outil de travail pour le spécialiste.  
G. Guiochon.

**The origins of life : Molecules and natural selection,**  
par L. E. Orgel,  
publié par Chapman, Londres, 1973 ; 237 p. ; £ 1,95.

L'origine de la vie sur terre est l'un des sujets les plus fascinants pour l'homme. Récemment, encore ce thème faisait l'objet de spéculations philosophiques plutôt que d'études scientifiques sérieuses reposant sur des bases concrètes tant biologiques que chimiques, biochimiques, génétiques ou géologiques.

Il semble maintenant que l'attitude de la communauté scientifique vis-à-vis de ce problème soit devenue plus pragmatique, ce qui a permis une progression importante de nos connaissances dans ce domaine et autorise en outre la proposition de mécanismes raisonnables rendant compte de l'évolution des organismes vivants à partir des constituants inorganiques de la terre primitive. Le développement principal de l'ouvrage porte sur le rôle de la sélection naturelle au niveau moléculaire et dans le développement du code génétique primitif. Les autres chapitres traitent plus succinctement de l'atmosphère primitive, de la biologie moléculaire et cellulaire moderne et de la possibilité de vie extra-terrestre.

Ce livre est destiné à l'origine aux étudiants de l'enseignement supérieur et à tous les lecteurs possédant une culture scientifique de base ; mais chimistes et biologistes trouveront dans ce volume, malgré sa simplicité, un exposé clair, attrayant et d'une lecture aisée du problème.  
D. Bernard.

**Annuaire des fournisseurs de laboratoires pharmaceutiques,**  
20<sup>e</sup> édition, 1975 ; 1 212 p. ; Ed. Agence de Diffusion et de Publicité, 24, place Maiesherbes, 75017 Paris.

Conçu dans le but de fournir aux utilisateurs l'adresse des fournisseurs d'appareillages, de produits et de services, cet ouvrage est divisé en 8 parties :

Appareil et matériel de laboratoire ;  
Produits chimiques et matières premières pour laboratoires de pharmacie ;  
Fabrication et conditionnement à façon ;  
Machines pour la fabrication ;  
Conditionnement ;  
Emballage ;  
Installation et organisation du laboratoire-publicité ;  
Index alphabétique.  
Destiné évidemment en priorité aux pharmaciens, le chimiste, le biochimiste et le biologiste trouveront rassemblés également de nombreux renseignements utiles.  
G. Cahiez.

**Analyse chromatographique et microscopique des drogues,**  
par E. Stahl, traduit de l'allemand par M. Denoyer-Tournay,  
publié par Technique et Documentation, Paris, 1975 ;  
252 p. ; 155 F.

Cet ouvrage est essentiellement consacré aux méthodes d'analyse des matières premières végétales utilisées en pharmacie. Les drogues sont divisées suivant les familles classiques (alcaloïdes, dérivés anthracéniques, huiles grasses et cires, hétérosides, huiles essentielles, terpènes et dérivés du phénylpropane, dérivés anthelium-

thiques, xanthiques, tannins, amidons). Dans chaque cas la matière première est décrite, en particulier son aspect macroscopique et microscopique, ainsi que les analyses simples que l'on peut en faire (extractions par solvants, cendres, ...) ainsi que l'analyse chromatographique en couche mince (T.L.C.) et par couplage pyrolyse (T.L.C.). Ceci est certainement la partie la plus originale de l'ouvrage qui rassemble sous une forme concise et claire une masse importante d'informations concernant le détail des conditions expérimentales. Bien qu'étroitement spécialisé et très lié aux pharmacopées allemande et européenne cet ouvrage pourra être utile à beaucoup de ceux qui s'intéressent à la biochimie des végétaux.

Une première partie consacrée aux méthodes contient une mise au point brève mais complète sur la chromatographie en couche mince ainsi qu'une présentation de la technique T.A.S. ou couplage de la pyrolyse en atmosphère contrôlée et de la chromatographie en couche mince, qui peut rendre des services importants dans l'analyse de certains produits inconnus.

G. Guiochon.

**Chromatographic methods,**  
par R. Stock et C. B. F. Rice, Third Edition,  
publié par Chapman and Hall, Londres, 1974 ; 383 p. ;  
£ 2,90.

Les différentes méthodes de séparation des mélanges, groupées sous le nom de chromatographie, sont maintenant couramment utilisées.

Ce livre présente avant tout une introduction générale de l'ensemble de ces techniques. Bien que l'aspect théorique soit présenté, il est surtout question de l'approche pratique du problème tant du point de vue des techniques courantes que du choix de la méthode appropriée en face d'un problème donné.

Les différents chapitres traitent successivement :

de la chromatographie en phase liquide,  
de la chromatographie sur papier,  
de la chromatographie en phase gazeuse,  
de la chromatographie en couches minces.

Le dernier chapitre expose quelques exemples précis de séparation de mélange par chromatographie avec indication des conditions expérimentales. Les différents cas ainsi présentés peuvent fort bien faire l'objet de manipulations de travaux pratiques permettant d'appliquer les connaissances acquises au cours de l'étude des chapitres précédents.

En outre, tandis que chaque chapitre comprend un nombre important de références originales, il est rassemblé en fin d'ouvrage les références d'ouvrages et de périodiques généraux.

Ce livre s'adresse non seulement aux étudiants en chimie et en biochimie, mais il doit être considéré également comme un manuel pratique s'adressant aux chercheurs.

D. Bernard.

**Organic reactions. Vol. 21,**  
Rédacteur en chef W. G. Dauben,  
publié par John Wiley et Sons, Chichester, 1974 ; 417 p. ;  
£ 12,15.

Ce nouveau volume de la série bien connue des Organic reactions est entièrement consacré à la préparation, par des méthodes récentes, des composés fluorés.

Le premier chapitre présente la fluoration à l'aide du tétrafluorure de soufre, composé dont les premières synthèses datent de 1960. Il permet en particulier le remplacement sélectif de l'oxygène du carbonyle par un groupement gem difluoro. Après une étude du mécanisme de la réaction, les auteurs examinent l'action du tétrafluorure de soufre sur les alcools (alcools halogénés, polyhalogénés saturés ou non, alcools nitrés), les aldéhydes et cétones (stéroïdes), les acides carboxyliques (aliphatiques, hétérocycliques, polycarboxyliques), les amides, les anhydrides, etc... La partie expérimentale décrit la préparation du tétrafluorure de soufre, ses propriétés (on insiste sur la toxicité du composé semblable à celle du phosgène). Diverses synthèses sont ensuite présentées et 50 pages de tables terminent le chapitre.

La deuxième partie concerne les méthodes modernes de préparation des composés monofluorés : addition d'hydrogène fluoré, synthèse et action du réactif de Yarovenko (fluoroalkylamine), substitution d'halogénures, esters ou alcools par des fluorures, préparation et action de ClO<sub>2</sub>F, NOF, des hypofluorites, etc... Dans chaque cas la synthèse est discutée, ses limites et les réactions parasites exposées, le mécanisme envisagé, la partie expérimentale bien développée avec de nombreux exemples (beaucoup concernent des stéroïdes, des sucres) ; les auteurs insistent constamment sur la toxicité des composés utilisés, les risques et les précautions à prendre. Les tables, abondantes, couvrent 137 pages.

Ce 21<sup>e</sup> tome d'Organic reactions est en tout point digne des précédents, c'est un livre indispensable au chimiste s'intéressant aux dérivés du fluor.

Th. Cuvigny.



*Natural products chemistry. Vol. 1,*  
édité par K. Nakanishi et coll.,  
publié par Academic press, New York, 1974; 562 p.;  
\$ 32,50.

La chimie des produits naturels a connu ces dernières années un immense développement. Le nombre de travaux qui y sont consacrés ne cesse d'augmenter, tant pour les déterminations chimiques ou physico-chimiques de structure que pour les diverses synthèses réalisées. En effet, les chimistes organiciens y ont trouvé un domaine d'investigation passionnant et l'on peut considérer que la synthèse des produits naturels joue actuellement un rôle de premier ordre comme élément moteur, à la fois sur le plan de la créativité et sur celui de la découverte de nouvelles voies de recherche.

Natural products chemistry se compose de deux tomes, le présent ouvrage en est la première partie. Les deux premiers chapitres qui sont très brefs, servent en réalité de rappel ou d'aide-mémoire. Le premier traite des méthodes de classification des produits naturels basées sur leurs structures chimiques, leurs activités physiologiques, la « taxonomie » (par exemple en fonction des classifications des plantes d'origine) ou leurs origines biosynthétiques. Le deuxième est constitué par une série de données physico-chimiques : I.R., U.V., R.M.N., masse, dichroïsme circulaire.

La partie la plus importante de l'ouvrage est représentée par les quatre derniers chapitres :

Mono et sesquiterpènes;

Diterpènes;

Homologues supérieurs terpénoïdiques;

Stéroïdes.

L'intérêt de cet ouvrage, outre le grand nombre de produits naturels qui y sont décrits, réside en sa présentation :

La formule brute est, dans la plupart des cas, accompagnée des principales données spectroscopiques caractéristiques de sa structure. Les diverses synthèses sont ensuite exposées sous forme de schémas réactionnels et suivies de brèves remarques des auteurs qui ont pour but de souligner ou d'expliquer les points les plus intéressants de la synthèse, ainsi que l'origine naturelle du produit. Dans de nombreux cas, on trouve également les déterminations de structure ou la biosynthèse du produit et parfois les auteurs présentent des éléments relatifs à sa réactivité, ou à celle de la famille à laquelle il appartient (réarrangements, cyclisations).

L'agencement des données exposées et les remarques rendent l'ensemble à la fois clair et précis. Cet ouvrage contient de nombreuses références et couvre les travaux publiés jusqu'en 1973.

Parmi les divers livres consacrés aux synthèses de produits naturels, les chimistes organiciens ne manqueront pas de remarquer celui-ci dont la lecture est à la fois passionnante et agréable.

G. Cahiez.

*Quantum theory of chemical reactivity,*  
par R. Daudel,  
publié par D. Reidel, Dordrecht, Hollande, 1973; 162 p.;  
Dfl. 60.

Ce livre est une traduction anglaise du livre publié par le Professeur Daudel en 1967 chez Gauthier-Villars sous le titre *Théorie quantique de la réactivité chimique*. C'est un ouvrage remarquable qui n'a rien perdu depuis sa parution première de son actualité. Il est composé de quatre parties. La première est consacrée à l'exposé des bases quantiques de la théorie de la réactivité chimique. La seconde présente un exposé particulièrement bien organisé sur les forces intermoléculaires et les équilibres conformationnels. La troisième traite des constantes d'équilibre des réactions réversibles en solution. Finalement la quatrième s'occupe des constantes de vitesse de certaines réactions importantes de la chimie organique.

Les lecteurs sauront gré au Professeur Daudel d'avoir su présenter, dans un volume de dimensions relativement modestes, un exposé extrêmement clair et didactique d'un sujet central de la chimie mais dont l'étude approfondie ne manque pas de difficultés. La théorie fondamentale est l'objet d'une présentation critique témoignant d'une grande maîtrise des concepts mis en jeu. Les différentes propositions théoriques sont illustrées par des exemples expérimentaux judicieusement choisis. Le tout permet d'acquérir une connaissance réelle du sujet et ne manquera certainement pas d'inciter de nombreux chercheurs à des efforts nouveaux. Livre recommandé aux étudiants mais aussi à tous les professeurs de chimie, au Lycée comme à l'Université.

B. Pullman.

*Quantum theory of the chemical bond,*  
par R. Daudel,  
publié par D. Reidel, Dordrecht, Hollande, 1974; 111 p.;  
Dfl. 46.

Cet ouvrage est une traduction anglaise du livre publié par le Professeur Daudel en 1971 aux Presses Universitaires de France sous

le titre *Théorie quantique de la liaison chimique*. La production même d'une traduction anglaise est significative du succès remporté par l'ouvrage dans sa forme initiale. Tous ceux qui connaissent le talent du Professeur Daudel pour l'exposé clair, précis et séduisant des thèmes scientifiques n'en seront guère étonnés.

Malgré ses dimensions restreintes ce livre contient une abondance de renseignements qui, conjugués à une remarquable clarté d'exposition, en feront un volume utile à tous ceux, et ils sont nombreux, qu'intéressent les théories modernes de la liaison chimique. Composé de trois parties, consacrées respectivement à l'exposé des idées fondamentales, à la description des techniques de calcul et aux applications de la théorie dans de nombreux domaines allant de la chimie organique à la biochimie et à la pharmacologie, il devrait intéresser un public vaste, allant de l'étudiant au professeur. Dans notre époque de l'éducation permanente, il doit permettre à tous ceux qui le désirent d'acquérir une vision de l'état actuel de cet important sujet. Les spécialistes apprendront avec intérêt les développements récents de la notion de *loge*, concept qui joue un rôle important dans la description de la structure moléculaire, telle que la conçoit l'auteur.

B. Pullman.

*Practical electrophoresis,*  
par G. J. Moody et J. R. D. Thomas,  
publié par Merrow Publishing, Watford, 1975; 104 p.;  
£ 2,50.

Parmi les différentes techniques permettant de séparer les constituants d'un mélange complexe, les chimistes se servent surtout de la chromatographie, soit en phase gazeuse, soit sur colonne ou sur couche mince. L'électrophorèse est une technique beaucoup moins connue des chimistes, effectivement, elle a surtout été développée dans le cadre de la biochimie et elle a par exemple pris une grande importance dans le domaine des analyses médicales où elle a permis une plus grande précision du diagnostic. Cette technique a beaucoup évolué puisqu'elle permet actuellement de travailler sur des produits à caractères ioniques mais également non ioniques (séparation des hydrates de carbone par complexation avec des borates employés comme électrolytes).

Ce livre commence par un exposé rapide concernant le principe et les données générales relatives à l'appareillage de l'électrophorèse. On trouve ensuite une description des différents supports : papier et acétate de cellulose; gel d'amidon, d'acrylamide ou d'agar-agar. Les auteurs signalent les avantages et les inconvénients de ces supports ainsi que les techniques qu'ils permettent : électrophorogrammes des protéines du sérum (avec des exemples de possibilités diagnostics), électrophorèse bi-dimensionnelles, utilisation de gel de porosité donnée (migration selon la charge et la dimension des molécules), support en colonne avec zone de pH discontinue (Ornstein-Davis disc). Les auteurs ont ensuite décrit l'immunoélectrophorèse, l'isotachophorèse ainsi que les méthodes à pH variable (permettant par exemple de stopper la migration des protéines à leurs points isoélectriques). L'ouvrage se termine par l'utilisation de solvants non aqueux et mélangés. L'ensemble est suivi d'un appendice décrivant quelques appareils commerciaux (on trouve surtout des appareils anglais!).

Ce livre, qui comprend une centaine de pages, ne semble pas destiné aux spécialistes; il constitue néanmoins un bon ouvrage d'initiation et tous ceux qui s'intéressent à cette technique y trouveront un exposé orienté vers la pratique et accompagné de références (une centaine) permettant d'approfondir le sujet.

G. Cahiez.

*Organic reaction mechanisms, 1973,*  
par Butler et Perkins,  
publié par John Wiley et Sons, Chichester, 1975; 579 p.;  
£ 19,50.

Cette édition annuelle de « Organic reaction mechanisms », la 8<sup>e</sup> de cette série, ne diffère pas sensiblement des précédentes. Plus de 5 000 publications parues entre décembre 1972 et novembre 1973 sont examinées et certaines discutées en détail. Le livre est divisé en 13 chapitres :

1. Réactions des aldéhydes et cétones et leurs dérivés;
2. Réactions des acides et leurs dérivés;
3. Réactions radicalaires;
4. Oxydation et réduction;
5. Carbènes et nitrènes;
- 6 et 7. Substitution aromatique nucléophile et électrophile;
8. Ions carbonium;
9. Substitution aliphatique nucléophile;
10. Carbanions et substitution aliphatique électrophile;
11. Réactions d'élimination;
12. Réactions d'addition;
13. Réarrangements moléculaires.

Les auteurs ont supprimé le chapitre consacré à la photochimie, ce sujet étant traité dans une revue de la Chemical Society. Ce livre particulièrement dense est heureusement illustré de nom-



breux schémas et comporte un index d'auteurs et sujets. Étant donné l'abondance de la littérature actuelle, la publication de telles séries représente un travail très important mais indispensable. Ce volume sera sans nul doute fort bien accueilli par les chimistes.  
*Th. Cuvigny.*

*Chemistry and biochemistry of amino acids, peptides and proteins,*  
par Boris Weinstein,  
publié par Marcel Dekker Inc., New York, 1974; Vol. 2 : 380 p.; \$ 27,50; Vol. 3 : 324 p.; \$ 23,50.

L'objet de cette série est une mise à jour des récents progrès dans la chimie et la biochimie des amino acides et de leurs dérivés. Chaque ouvrage est constitué par une série de mises au point.

Vol. 2

*Chemistry and Biochemistry of gramicidin S and related compounds,* par Tetsuo Kato et Nolvo Izumiya (131 pages, 117 réf.).

*Reaction of small heterocyclic compounds with amino acids,* par K. Jankowski (55 pages, 97 réf.).

*Synthesis of ACTH, active peptides and analogs,* par H. Yajima et H. Kawatani (90 pages, 282 réf.).

*The isoxazolium salt method of peptid synthesis,* par Darrell J. Woodman (80 pages, 197 réf.).

*Syntheses of amino acids and peptides under possible prebiotic conditions,* par Kaoru Harada (37 pages, 156 réf.).

Vol. 3

*Conformations of peptides in solution as determined by N.M.R. spectroscopy and other physical methods,* par Victor J. Hruby (136 pages, 778 réf.).

*Naturally occurring amino acids and oligopeptides antimetabolites,* par Janus P. Seannell et David L. Pruess (33 pages, 217 réf.).

*The chemistry of dioxygenases,* par Dennis G. Brown (34 pages, 127 réf.).

Chaque ouvrage se termine par une table des matières et une table des auteurs cités en référence.

La présentation est bonne. Les schémas, formules et tableaux sont clairs et les différents articles sont abondamment documentés, de telle sorte que le livre présente, en plus de son caractère ponctuel sur un sujet déterminé, un grand intérêt en ce qui concerne plus généralement la chimie des amino acides, des peptides et des protéines. Par exemple le premier article du volume 3 est une revue d'ensemble très complète sur l'analyse structurale des peptides par R.M.N., I.R., O.R.P., etc...

Il est vraisemblable que les volumes 2 et 3 trouveront, comme le volume 1, le succès qu'ils méritent parmi les chimistes et les biochimistes.

*R. Burgada.*

*Basic organic chemistry. Part 5 : Industrial products,*  
par J. M. Tedder, A. Nechvatal et A. H. Jubb,  
publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1975 ; 646 p. ; £ 12,00.

Dans les quatre premiers tomes de *Basic organic chemistry*, J. M. Tedder et ses collaborateurs ont proposé un enseignement de la chimie organique basé essentiellement sur l'étude des mécanismes réactionnels. Malgré d'incontestables avantages cette approche mécanistique, qui tend à se généraliser au détriment de l'approche traditionnelle des « préparations et propriétés », présente certains dangers. En particulier, elle conduit inévitablement à l'abandon de toute référence aux procédés industriels, à moins que ceux-ci ne servent à illustrer quelque type de réaction ou un phénomène chimique. Il en résulte que l'étudiant, s'il a préféré d'autres options à celles de la chimie industrielle, peut quitter l'Université avec une vision très floue des applications de la chimie organique. Cette constatation a incité les auteurs à compléter leur série par un cinquième et dernier tome consacré aux produits industriels.

Ce livre commence par un exposé des différents problèmes de l'industrie chimique et des considérations économiques et sociologiques qui leur sont nécessairement liées. Puis cinq chapitres traitent des sources de matières premières et des procédés permettant la préparation des intermédiaires utilisés dans la fabrication des élastomères, des fibres textiles, etc... Le chapitre 7 présente les divers facteurs intervenant dans le choix d'une voie de synthèse. Ces chapitres initiaux sont suivis de dix monographies consacrées à la préparation des principaux composés organiques industriels et à leur utilisation comme matières plastiques et élastomères, fibres textiles, colorants, médicaments, pesticides, détergents, combustibles et explosifs, produits alimentaires, parfums et arômes, produits pour la photographie, solvants, ignifugeants et réfrigérants. Chacun de ces dix derniers chapitres comporte une bibliographie sommaire renvoyant le lecteur à des mises au point et des traités spécialisés.

L'ensemble de l'ouvrage, écrit avec la collaboration d'une trentaine de spécialistes, présente d'une façon claire et condensée l'activité des principaux secteurs de l'industrie chimique et constitue une excellente introduction à la chimie organique appliquée.

*C. Laurencu.*

## Séminaires de l'École Normale Supérieure

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

Mardi 21 octobre 1975, M. le Professeur F. A. Carey (University of Virginia, U.S.A.) : *Synthetic and structural aspects of trimethylsilyl-substituted organosulfur compounds*.  
Mardi 28 octobre 1975, M. le Professeur K. Schank (Université de la Sarre, Allemagne) :

*Syntheses and mechanisms in the series of  $\alpha$ -sulfonyl ethers and related compounds*.  
Mardi 4 novembre 1975, M. H. P. Husson (C.N.R.S., Gif-sur-Yvette) :

*Synthèses biomimétiques d'alkaloïdes*.

Mardi 25 novembre 1975, M. J. Kossanyi (C.N.R.S., Paris) :

*Photochimie des composés carbonylés et applications*.

## Conférences du Groupe des Laboratoires de Thiais

Elles ont lieu à 10 heures, dans l'Auditorium, 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais.  
Lundi 27 octobre 1975, M. le Professeur J. Glowinski :

*Régulation des systèmes dopaminergiques centraux*.

## Colloque D.G.R.S.T. sur la chimie moléculaire du fluor

Dans le cadre de l'Action complémentaire coordonnée « Chimie moléculaire du fluor », la D.G.R.S.T. organise un colloque destiné à faire une mise au point des résultats obtenus après une année de fonctionnement, et d'informer les chercheurs intéressés par les activités de la D.G.R.S.T. dans ce domaine.

Le programme scientifique consistera en une dizaine de communications présentées par les actuels bénéficiaires de contrats. La réunion se tiendra le 15 octobre 1975, au C.N.R.S., 15, quai Anatole-France, 75007 Paris.

Toute personne intéressée est invitée à se mettre en relation avec : M. Derai ou M. Lhomme, D.G.R.S.T., 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris. Tél. 551.74.30 et 551.89.10.

## Communiqués de l'A.F.D.A.C.

### Sessions de formation

L'A.F.D.A.C. (Association Française de Documentation Automatique en Chimie) organise pour ses adhérents des sessions de formation à la documentation automatisée et en particulier aux Chemical Abstracts, destinées aux documentalistes et aux chercheurs.

Quelques places peuvent être réservées aux représentants de laboratoires ou d'entreprises désireux de s'informer sur les possibilités de la documentation automatisée.

### Session du vendredi 17 octobre 1975

#### Recherche rétrospective en conversationnel

Rappel sur les fonds documentaires interrogeables : Chemical Abstracts, Engineering Index, National Agricultural Library, Predicasts, etc...

Exposé du programme d'interrogation utilisé au terminal (S.D.C./Orbit).

Traitement de questions au terminal, à raison d'une demi-heure par participant.

### Sessions du lundi 20

et du mardi 21 octobre 1975

#### Documentation automatisée en chimie

#### Fonds C.A.S.

Analyse détaillée du fonds C.A.S.

Recherche rétrospective en conversationnel, démonstration sur terminal.

Diffusion sélective; exemple de profils.

Codes structuraux, fragmentaires et topologiques : perspectives.

Pour tous renseignements, s'adresser à : A.F.D.A.C., 88, avenue Kléber, 75116 Paris. Tél. 553.65.19 +.

## L'A.F.D.A.C. offre un nouveau service pour la diffusion des informations technico-économiques

Le fonds documentaire Chemical Industry Notes (Chemical Abstracts Service) est une source d'informations concernant la gestion, le contrôle des investissements et du marché, les productions (tonnages, capacités, prix), en matière d'activités industrielles chimiques.

CIN est une publication hebdomadaire des signalements obtenus par le dépouillement des 73 grands périodiques mondiaux traitant des informations technico-économiques de l'industrie chimique au sens large.



En 1975 CIN signalera environ 40 000 documents.

Dans un premier temps l'A.F.D.A.C. propose une diffusion par profils des signalements CIN.

Le service est opérationnel depuis le 1<sup>er</sup> septembre 1975. Jusqu'à la fin de l'année 1975, le système pourra être testé gratuitement.

Pour tout renseignement complémentaire contacter : A.F.D.A.C., 88, avenue Kléber, 75116 Paris. Tél. 553.65.19 +.

## Communiqué de la Compagnie des Conseils en Brevets

En raison de l'importance des modifications qui vont se produire à bref délai en Europe, en matière de brevets d'invention, la Compagnie des Conseils en Brevets a décidé d'organiser une journée d'information et de débats, qui se déroulera le 30 janvier 1976.

Cette date a été choisie pour tenir compte du Brevet Européen déjà institué par la Conférence Diplomatique de Munich en octobre 1973 et de la création d'un Brevet Communautaire, qui doit intervenir à Luxembourg à la fin de cette année.

La participation de personnalités françaises de la plus haute compétence est dès maintenant assurée à cette manifestation pour laquelle des invitations formelles ainsi qu'un programme détaillé seront diffusés ultérieurement.

## Conférence EUCHEM de stéréochimie

La 11<sup>e</sup> Conférence européenne de stéréochimie aura lieu au Bürgenstock, près de Lucerne (Suisse) du 9 mai au 15 mai 1976. Le nombre de participants à cette réunion est limité. Les demandes d'inscription doivent être adressées avant le 15 janvier 1976 au Président : Professeur A. R. Battersby, F.R.S., University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge, CB2 1EW, Angleterre.

## Colloque international sur la cristallisation et la fusion des polymères

Organisé sous le patronage de la Société Chimique Belge et du Groupe Français des Polymères, ce colloque se tiendra, du 9 au 11 juin 1976, à l'Université Catholique de Louvain. Les principaux thèmes retenus sont les suivants :

Morphologie et structure des polymères semi-cristallins.

Aspects cinétiques de la cristallisation des polymères : germination, croissance, influence d'additifs.

Aspects thermodynamiques de la cristallisation et de la fusion des polymères.

Propriétés physiques et mécaniques des polymères semi-cristallins.

Chacun de ces thèmes sera introduit par une conférence plénière donnée par un conférencier invité.

Des communications (30 minutes) relatives aux thèmes principaux sont acceptées, en nombre limité. Un résumé d'une demi-page doit être envoyé avant le 15 novembre 1975 et un texte complet (500-1 000 mots) pour le 15 janvier 1976.

La correspondance est à adresser à : M. le Professeur J. P. Mercier, Laboratoire

des hauts polymères, Université Catholique de Louvain, Place Croix-du-Sud 1, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique.

## XI<sup>e</sup> Symposium international de chromatographie

Ce Symposium se tiendra du 5 au 9 juillet 1976 à Bickenhill près de Birmingham (G.B.).

Tous les aspects de la chromatographie et des techniques chromatographiques seront abordés et plus particulièrement la chromatographie en phase gazeuse et la chromatographie en phase liquide à haute performance. Pour tous renseignements : Executive Secretary, Chromatography Discussion Group, Trent Polytechnic, Burton Street, Nottingham, NG1 4BU. United Kingdom. Tel. No. 0602 48248.

## VII<sup>e</sup> Symposium international sur la chimie organique du soufre

Organisé par la Gesellschaft Deutscher Chemiker, ce Symposium se tiendra du 12 au 16 juillet 1976 à Hambourg. Les thèmes retenus sont les suivants :

1. Synthèse (stéréosélectivité).
2. Théorie et structure.
3. Produits naturels.
4. Limite avec la chimie inorganique.

La date limite de l'envoi des communications est fixée au 30 novembre 1975.

Pour tous renseignements : Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 13, Papendamm 6 (RFA). Tel. : (040) 41232801 and (040) 41233214.

## III<sup>e</sup> Symposium international sur la pyrolyse analytique

Ce Symposium se tiendra du 7 au 9 septembre 1976 à l'hôtel Casa 400, Amsterdam. Le thème retenu est le suivant : Principes et applications de la pyrolyse associée aux techniques chromatographique, spectrométrique et de calcul.

Pour tous renseignements : Miss Ria Priester, F.O.M.-Institute for Atomic and Molecular Physics, Kruislaan 407, Amsterdam 1006, The Netherlands. Tel. 020.94.67.11.

## Stages de formation continue

### Stage organisé par l'Université de Bordeaux I

Le laboratoire de spectroscopie infrarouge organise, du 8 au 20 décembre 1975, sous la direction des Professeurs Lascombe et Pineau et des maîtres de recherches : Mlle Forel et M. P. Van Huong, un stage de spectrométries infrarouge et Raman. Pour tous renseignements s'adresser à ce laboratoire, à l'Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence. Tél. (56) 80.69.50, poste 253.

### Stages organisés par l'Université Claude-Bernard, Lyon I

Cette Université organise les stages suivants : Chimie générale A 2, 80 h, le mardi, 14-18 h, à partir du 21 octobre 1975. Chimie analytique (3 options), 40, 40 et

20 h, novembre à décembre 1975 et janvier à mars 1976.

Chromatographie en phase liquide à haute performance, 40 h, février et juin 1976.

Électrochimie, 40 h, octobre 1975 et février 1976 (2 stages).

Chimie macromoléculaire, 5 × 3 jours, de décembre 1975 à juin 1976.

Préparation des macromolécules protéiques, 80 h, du 5 au 16 janvier 1976.

Fractionnement cellulaire, 80 h, janvier 1976 (2 semaines).

Caractérisation des macromolécules biologiques, 40 h, du 26 au 30 avril 1976.

Chromatographie d'exclusion : applications biochimiques, 40 h, du 16 au 20 février 1976.

Cinétique enzymatique. Analyse compartimentale, 40 h ou plus, d'octobre 1975 à juin 1976 (à convenir).

Instrumentation et mesures électroniques en chimie-biochimie, 3 × 40 h, du 1 au 6 décembre 1975, 11 au 16 janvier 1976, 22 au 26 mars 1976.

Perfectionnement dans les méthodes et techniques de recherche, 1 semaine ou plus, à convenir entre intéressés.

Pour tous renseignements : Université Claude-Bernard, Lyon I, Service formation continue, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne. Tél. (78) 52.07.04, poste 3030.

### Stage organisé par le Groupe des laboratoires de Vitry-Thiais du C.N.R.S.

Le service de spectrochimie infrarouge et Raman (M. Delhaye) organise un stage, sous le patronage du G.A.M.S. et du C.N.R.S. du 15 au 19 décembre 1975, sur le thème : Application de l'I.R. et du Raman à l'étude du liquide et des solutions. Pour tous renseignements s'adresser au laboratoire, 2, rue Henry-Dunant, 94320 Thiais. Tél. 726.08.40, poste 219.

## Communiqué C.N.R.S.-Rhône-Poulenc

Le 29 août, le Centre National de la Recherche Scientifique et le Groupe Rhône-Poulenc ont signé une convention générale, établissant les principes et les modalités d'une coopération scientifique.

Cette convention va permettre d'étendre, en particulier dans les domaines de la chimie, de la biochimie, et de la biologie, une collaboration qui, jusqu'à présent, avait été ponctuelle et occasionnelle.

Le C.N.R.S. et Rhône-Poulenc apportent une importante contribution à la recherche scientifique française, et, si les objectifs et la finalité pour chaque partie ont leur propre spécificité, il existe néanmoins une complémentarité des actions entreprises dans de nombreux domaines, depuis le stade de la conception jusqu'à celui du développement.

Pour tirer le meilleur parti de cette complémentarité, cette convention vise à organiser les relations du C.N.R.S. et de Rhône-Poulenc, de manière à mieux connaître les problèmes respectifs en matière de recherche, à permettre de sélectionner en commun des projets d'études, et à conjuguer leurs efforts pour les mener à bien. À cet effet, est créé un groupe de coordination paritaire, composé de responsables scientifiques des deux partenaires, chargé de définir les programmes qui seront étudiés en collaboration et dont l'exécution fera l'objet d'accords spécifiques, définissant les obligations de chacun.

Cette convention constitue une étape nouvelle et importante dans le développement des relations entre le C.N.R.S., organisme

## Cours d'allemand scientifique et technique

La langue allemande est dans le domaine de la chimie un instrument de travail important. A titre d'exemple, la consultation des ouvrages comme le Beilstein, le Gmelin, le Houben-Weyl et le Landolt-Börnstein, représente souvent le point de départ pour le contact scientifique avec un sujet déterminé. Quelques rudiments de langue allemande peuvent être suffisants pour relever les informations recherchées, d'autant plus que dans les éditions récentes, les têtes d'alinéas sont généralement traduites en anglais dans la marge.

Pour faciliter la lecture de l'allemand scientifique, le SETAR du C.N.R.S. organise un enseignement spécialisé.

Un cours d'initiation permet l'acquisition des éléments spécifiques de la langue allemande et d'un vocabulaire sélectionné en fonction de la fréquence d'emploi dans les textes intéressants des scientifiques. Le participant applique, dès le début, ses connaissances à l'interprétation de textes simples.

Un cours de perfectionnement s'adresse aux participants possédant des connaissances de base, récentes ou anciennes, mais qui éprouvent des difficultés lorsqu'ils se trouvent confrontés avec un article ou une page de livre. Une attention spéciale est donnée au développement de la capacité du participant à relever d'une manière rapide le contenu d'un article, sans procéder à une traduction entière.

Les cours d'une heure hebdomadaire peuvent être complétés par des séances de phonétique.

Documentation et inscription : SETAR, 27, rue Paul-Bert, 94200 Ivry, tél. 670.11.52, poste 234.

Clôture des inscriptions : 31 octobre.

## Appel d'offres 1976 pour l'Action complémentaire coordonnée « Chimie analytique »

### I. Objectifs du Comité

Dans de nombreux secteurs de l'activité scientifique ou technique, la solution des problèmes rencontrés passe par la résolution de questions analytiques portant sur la composition et la caractérisation de matériaux.

Le rôle du Comité « Chimie analytique » consiste à entreprendre toute action à caractère incitatif propre :

1. à favoriser la solution de ces problèmes (action à court terme) ;
2. à promouvoir la mise au point de méthodes analytiques plus performantes (action à moyen terme) ;
3. à promouvoir des études plus *fondamentales* et *applicables* ultérieurement en chimie analytique, en permettant la mise au point de nouvelles méthodes ou le perfectionnement des anciennes (action à long terme).

### II. Domaines d'études

En ce qui concerne les questions à résoudre, le Comité souhaite connaître aussi bien celles relatives à la chimie que celles émanant d'autres secteurs tels que la pétrochimie, la métallurgie, l'électronique, les travaux publics, les industries de transformation, les domaines agricole et alimentaire, biomédical, etc.

Quant aux solutions, le Comité est également intéressé par toutes les méthodes chimiques, physiques ou biochimiques, mais pour 1976, il a décidé de retenir plus particulièrement un nombre limité de thèmes de recherches énumérés ci-dessous, auxquels il affectera une part de son budget.

#### 1. Capteurs chimiques sélectifs

La conduite d'unités de fabrication industrielle nécessite la connaissance en continu de données permettant de suivre la qualité des produits et les bilans de fabrication. Ces données (concentration des constituants, présence des impuretés nuisibles à l'état de traces) sont également intéressantes à une échelle plus réduite (unités pilotes, essais de laboratoire).

Les thèmes retenus par le Comité sont centrés sur les problèmes relatifs aux capteurs analytiques fournissant, à partir de mesures chimiques ou physico-chimiques, des valeurs de concentrations de constituants. L'orientation portera surtout :

- sur la sélectivité des mesures,
- sur l'amélioration des connaissances théoriques relatives aux paramètres mesurés, en vue d'augmenter les performances du capteur (sensibilité, précision, sélectivité...),
- sur la recherche d'idées nouvelles en vue de combler les lacunes existantes.

#### 2. Analyse et caractérisation des matériaux

Le développement des techniques de l'optique, de l'électronique et de la physique du solide suppose un contrôle de plus en plus fin sur le plan de l'analyse chimique. Les thèmes retenus sont centrés autour des points suivants :

- impuretés à très faible teneur dans un matériau massif,
- localisation, distribution des impuretés,
- état chimique des impuretés,
- stœchiométrie et impuretés des couches minces,
- profils de diffusion.

#### 3. Electrochimie analytique

Le Comité souhaite développer la mise au point des méthodes électroanalytiques dans tous les secteurs où elles peuvent apporter une contribution à l'acquisition de données thermodynamiques ou à la résolution de problèmes industriels : synthèse électrochimique, transferts électrochimiques en biologie, étude de solides impliqués dans les procédés de stockage et de production d'énergie.

En dehors de ces axes et dans le cadre des objectifs généraux de l'action concertée, le Comité examinera avec intérêt toute proposition à caractère prospectif et original.

### Observations

Cette Action Concertée attribuera des moyens aux équipes qui présenteront des projets jugés intéressants par leur originalité, leur qualité scientifique et ayant, si possible, un impact industriel.

Il convient de rappeler qu'une préoccupation constante du Comité est de voir les laboratoires de compétences complémentaires regrouper leurs idées et leurs efforts sur un *programme commun* où le rôle de chaque partenaire devra être défini avec précision (rédaction d'une demande d'aide unique, désignation d'un maître d'œuvre et répartition du programme de recherche).

Les demandes d'aide seront présentées selon un modèle normalisé fourni par la D.G.R.S.T. Pour qu'ils puissent être examinés dès la première réunion du Comité, les projets devront être adressés en 30 exemplaires avant le 19 janvier 1976, date limite, à l'adresse suivante : Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique,

Fonds de la Recherche, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris, en portant explicitement la mention du destinataire : Comité « Chimie analytique ».

Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à (tél. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78) :

M. Lhomme, Conseiller scientifique et technique, D.G.R.S.T., poste 307.

M. Fleury, poste 586.

Mme Kovacs, Assistante D.G.R.S.T., poste 384.

**Remarque :** Un délai de cinq mois est nécessaire, à compter de la décision du Comité pour que les contractants puissent disposer des fonds qui leur sont attribués. Tout retard apporté dans les réponses aux questions posées par l'administration pour la rédaction définitive du contrat prolongera ce délai.

## Appel d'offres 1976 du Comité « Matériaux macromoléculaires »

La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique poursuit son action dans le domaine des matériaux macromoléculaires.

Le terme « Matériaux macromoléculaires » couvre l'ensemble des matériaux renfermant une part prépondérante de substances macromoléculaires organiques, ou présentant des propriétés dues spécifiquement à la présence, dans leur composition, de ces substances.

Le Comité se propose, pour l'année 1976, de consacrer une part importante de son budget aux travaux relevant d'un nombre limité de thèmes de recherche énumérés ci-dessous :

### I. Matériaux macromoléculaires d'isolation

1. Isolation thermique : habitat et transports (fourniture sur demande d'un document d'orientation).
2. Isolation électrique.

### II. Polymères liquides et oligomères réactifs

Conditions de mise en œuvre. Propriétés.

### III. Matériaux macromoléculaires imperméables

Étude de corrélation entre la structure du solide macromoléculaire et la perméabilité (y compris les méthodes d'investigation correspondantes : morphologie, structure...). Recherche de formulations originales et de nouvelles méthodes de mise en œuvre.

### IV. Matériaux transparents polymériques

Synthèse de matériaux ou de revêtements nouveaux présentant, outre leurs qualités optiques, une résistance à l'abrasion, au vieillissement, au choc... Caractérisation et mise en œuvre.

En dehors de ces axes, le Comité examinera avec intérêt toute proposition originale concernant le comportement ou la mise en œuvre de matériaux macromoléculaires intéressant les secteurs de consommation tels que : habitat, génie civil, transport, habillement... et les grands secteurs industriels : textile, papier, électrotechnique...



L'orientation prise par le Comité appelle quelques observations importantes :

a. Les thèmes proposés devront de préférence permettre la résolution de problèmes concrets rencontrés dans les procédés de transformation et par les utilisateurs de matériaux. Ces problèmes devront être abordés sous un angle scientifique.

b. L'originalité de la recherche proposée sera un critère de sélection essentiel.

c. La concertation déjà pratiquée entre laboratoires universitaires et industriels doit être renforcée, étendue aux transformateurs et aux utilisateurs et conduire à la présentation d'un projet unique où le rôle de chaque partenaire devra être défini avec précision (désignation d'un maître d'œuvre et répartition du programme de recherche). Il est important de rappeler que ces regroupements doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires, y compris sur les questions de propriété industrielle. Le Comité se limite en la matière à suggérer les rapprochements souhaitables.

## Observations

Les demandes d'aide seront présentées selon un modèle normalisé fourni par la D.G.R.S.T. Les projets devront être adressés en 30 exemplaires avant le 12 janvier 1976, date limite, à l'adresse suivante : Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris, en portant explicitement la mention du destinataire : Comité « Matériaux macromoléculaires ».

Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à (tél. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78) :

M. Lhomme, Conseiller scientifique et technique, D.G.R.S.T., poste 307.

M. Derai, Chargé de mission D.G.R.S.T., poste 586.

Mlle Dain, Assistante D.G.R.S.T., poste 385.

Remarque : Un délai de cinq mois est nécessaire, à compter de la décision du Comité pour que les contractants puissent disposer des fonds qui leur sont attribués. Tout retard apporté dans les réponses aux questions posées par l'administration pour la rédaction définitive du contrat prolongera ce délai.

## Appel d'offres 1976 du Comité « Polymères nouveaux et améliorés »

La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique poursuit son action dans le domaine des polymères.

L'Action concertée « Polymères nouveaux et améliorés » a pour objectif général de promouvoir des travaux consacrés à l'obtention et à l'étude de polymères présentant des propriétés et des caractéristiques nouvelles.

Pour 1976, le Comité a décidé de retenir plus particulièrement un nombre limité de thèmes de recherches, énumérés ci-dessous, auxquels il affectera une part importante de son budget :

### 1. Thermodurcissables de type phénoplastes et aminoplastes

Étude du mécanisme de la réaction de condensation : aspect cinétique, identification des intermédiaires...

Caractérisation du polymère : étude de la structure tridimensionnelle. Étude des relations entre structure et propriétés. Étude des interactions avec les charges et les supports.

(En raison du grand nombre de travaux empiriques déjà effectués dans ce domaine et de la nature complexe du problème, seuls pourront être retenus les projets apportant des solutions originales.)

### 2. Polymères et oligomères réactifs (en particulier sous forme liquide) :

Méthodes de préparation des prépolymères : étude des mécanismes, étude cinétique, caractérisation.

Utilisation de ces prépolymères pour l'obtention de systèmes séquencés ou réticulés. Caractérisation de ces derniers.

### 3. Polymères photoréticulables et photoréticulation

Reprographie, encres d'imprimerie, adhésifs, revêtements. Étude de problèmes généraux intéressant la photoréticulation, tels que : photoamorçage, obtention de structures réticulables adaptées.

Étude de cas particuliers présentant un impact industriel incontestable.

### 4. Synthèse de polymères présentant une résistance au feu améliorée

### 5. Polymères synthétiques à applications biologiques et médicales

Implants chirurgicaux, polymères hémocompatibles, polymères à usage phytosanitaire et pharmaceutique.

Ce thème de recherches, nouveau pour le Comité « Polymères nouveaux et améliorés », figurait auparavant dans l'appel d'offres du Comité « Génie biologique et médical ». En raison du caractère pluridisciplinaire de cet axe de recherche, seules pourront être prises en considération, des propositions faisant apparaître une concertation entre spécialistes des polymères et biologistes.

En dehors de ces axes, et dans le cadre des objectifs généraux de l'action concertée, le Comité examinera avec grand intérêt toute proposition à caractère prospectif et particulièrement originale.

## Observations

Cette Action Concertée attribuera des moyens aux équipes qui présenteront des projets jugés intéressants par leur originalité, leur qualité scientifique et ayant, si possible, un impact industriel.

Il convient de rappeler qu'une préoccupation constante du Comité est de voir les laboratoires de compétences complémentaires regrouper leurs idées et leurs efforts sur un programme commun où le rôle de chaque partenaire devra être défini avec précision (rédaction d'une demande d'aide unique, désignation d'un maître d'œuvre et répartition du programme de recherche).

Il est important de rappeler que ces regroupements doivent s'opérer spontanément et qu'ils doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires, y compris sur les questions de propriété industrielle, le Comité se limitant en la matière à suggérer les rapprochements souhaitables.

Les demandes d'aide seront présentées selon un modèle normalisé fourni par la D.G.R.S.T. Les projets devront être adressés en 30 exemplaires avant le 15 décembre 1975, date limite, à l'adresse suivante : Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris,

en portant explicitement la mention du destinataire : Comité « Polymères nouveaux et améliorés ».

Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à :

M. Lhomme, Conseiller scientifique et technique, D.G.R.S.T., 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 307.

M. Derai, Chargé de mission, D.G.R.S.T., 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 586.

Mlle Dain, Assistante D.G.R.S.T., 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78, poste 385.

Remarque : Un délai de cinq mois est nécessaire, à compter de la décision du Comité pour que les contractants puissent disposer des fonds qui leur sont attribués. Tout retard apporté dans les réponses aux questions posées par l'administration pour la rédaction définitive du contrat prolongera ce délai.

## Appel d'offres 1976 « Énergie et génie chimique »

La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique a créé une Action Complémentaire Coordinée intitulée « Énergie et génie chimique ». Par cette action, la D.G.R.S.T. se propose d'encourager des recherches visant à réaliser, à court et à moyen terme, des économies d'énergie dans les procédés de transformation de la matière.

Les deux thèmes généraux retenus pour l'année 1976 sont :

### 1<sup>er</sup> thème : Énergétique des appareils de fractionnement des mélanges

On sait que toute séparation d'un mélange en ses constituants se traduit par une diminution de l'entropie du système. On en déduit alors la valeur théorique minimale de l'énergie de séparation. Ce serait l'énergie à fournir à une opération de séparation imaginaire qui serait réversible, isotherme et isobare. En fait, dans la pratique industrielle, l'énergie consommée est, au mieux de l'ordre d'une dizaine de fois et, au pire, de l'ordre de dix millions de fois cette valeur minimale.

La D.G.R.S.T. se propose d'encourager les travaux ayant pour but de diminuer la quantité et la « qualité » de l'énergie ainsi dégradée.

#### 1.1. Opérations de transfert de matière entre phases

Les procédés de fractionnement actuellement les plus employés dans l'industrie sont basés sur des transferts de matière entre phases (distillation, extraction liquide-liquide, absorption gaz-liquide, adsorption, cristallisation-fusion, sublimation, échange d'ions, etc...). Le fractionnement est dû, en partie, à un facteur d'équilibre (équilibre de partage entre phases favorable à l'un des constituants), en partie à un facteur cinétique (les divers constituants ont des vitesses différentes de transport, par diffusion moléculaire ou turbulente). Cette cinétique de transfert est généralement d'autant plus rapide que l'on dégrade plus d'énergie mécanique dans le système.

La D.G.R.S.T. se propose d'encourager les recherches ayant pour objet de comprendre où et comment se fait cette dégradation d'énergie mécanique (chute de pression dans les colonnes à plateaux ou à garnissage, énergie de rotation ou de vibration des agitateurs dans les bacs mélangeurs-décanteurs, etc...) et en quoi cela contribue à améliorer la conception, le calcul et la conduite de l'appareil de fractionnement du mélange.

La D.G.R.S.T. est d'autre part intéressée par les travaux sur les « agents » de séparation qui déplacent *sélectivement* l'équilibre en faveur de certains constituants (solvants, absorbants, adsorbants sélectifs) et qui permettent d'ajuster à leurs valeurs optimales : la température et/ou la pression de travail, les taux de reflux ou de recyclage, le nombre d'étages dans les cascades.

La D.G.R.S.T. ne subventionnera pas de travaux portant sur la recherche de nouveaux agents de séparation sauf si cette étude est incluse dans la recherche de l'utilisation optimale de ces nouveaux agents, sous l'aspect énergétique.

## 1.2. Opérations de transport au sein d'une phase

Un deuxième ensemble de procédés consiste à placer le mélange à fractionner dans un champ de forces extérieures et à utiliser le fait que les mobilités des divers constituants dans ce champ sont différentes. Les procédés diffèrent suivant la nature de la différence de « potentiel » appliquée, par exemple :

- potentiel électrique : électromigration, électrophorèse, électrodialyse,
- potentiel pression : osmose inverse, perméation fractionnée,
- potentiel vitesse de rotation : centrifugation, etc...

La D.G.R.S.T. se propose d'encourager des recherches dans ces domaines, sous réserve qu'elles se rapportent à des opérations industrielles sinon existantes, du moins envisageables à court terme, par exemple des recherches de conception et d'optimisation de modules opérationnels à l'échelle pilote.

Remarque : Les études qui mettent en œuvre des matériaux macromoléculaires tels que membranes, adsorbants sélectifs..., ne seront pas examinées. Elles relèvent en effet du Comité d'Action Concertée : « Techniques de séparation à l'aide de matériaux macromoléculaires ».

## 2<sup>e</sup> thème : Énergétique des réacteurs chimiques

Le réacteur chimique est le cœur de tout procédé de transformation de la matière. La D.G.R.S.T. se propose d'encourager toutes recherches ayant pour but d'améliorer les qualités d'un réacteur, notamment son rendement, sa sélectivité, sa stabilité de fonctionnement (capacité de résistance à toute perturbation extérieure), sa facilité d'automatisation et de réglage (démarrages et arrêts temporaires).

Le moindre gain sur ces qualités, et notamment sur la sélectivité entraînera des économies importantes sur tous les appareils de fractionnement placés en aval du réacteur. Il s'agit en somme de modélisation de réacteurs en vue de l'optimisation de leur conception et de leur fonctionnement.

### Génie de la réaction chimique

Les méthodes employées pourront concerner :

- le passage d'une opération discontinue à une opération continue,
- l'extrapolation à l'échelle industrielle, en particulier lorsqu'il s'agit de réactions à plusieurs phases où l'hydrodynamique et le transfert de matière jouent un rôle important,
- la mise au point de modèles simples et efficaces, permettant de mener à bien les deux opérations ci-dessus en économisant des installations pilotes coûteuses,
- la recherche des valeurs des paramètres opératoires (pression, température, concentration, débits, temps de passage, taux de recyclage) qui maximisent le rendement, la stabilité, la fiabilité, etc...,

- les diagnostics de mauvais fonctionnement dus à des perturbations de l'hydrodynamique : volumes morts, zones stagnantes, court-circuits (emploi de traceurs et exploitation des mesures),

- la commande automatique des réacteurs. Une attention particulière sera portée à l'étude des régimes transitoires avec pour objectif notamment d'en réduire la durée lors des phases de démarrage ou de changement de marche.

### Génie catalytique

On sait que la majeure partie des grands procédés de l'industrie chimique font intervenir des réactions catalytiques, qu'il s'agisse de catalyse chimique ou biochimique, homogène ou hétérogène.

Les projets pourront concerner :

a. *Le procédé chimique lui-même* (amélioration de procédés existants ou recherche de procédés nouveaux) donnant accès aux produits du marché :

- utilisant des voies plus simples, plus courtes,
- à partir de matières premières moins pures, moins « nobles », moins coûteuses en énergie.

b. *L'amélioration des catalyseurs industriels* : mise au point de nouveaux catalyseurs :

- plus actifs et/ou plus sélectifs,
- moins sensibles à l'empoisonnement,
- plus durables, plus résistants aux vieillissements de toute sorte, notamment au cours des régénérations,
- de mise en œuvre plus économique, par exemple par fixation sur support de catalyseurs homogènes.

c. *La mise en œuvre du catalyseur dans le réacteur* :

- recherche du « meilleur » mode de mise en contact du fluide et du solide poreux catalytique : lit fixe, lit fluidisé, lit dense mobile, etc...,
- recherche de la texture optimale du solide poreux (microporosité/macroporosité),
- amélioration de la résistance mécanique à l'écrasement sous charge et de la résistance à l'attrition en lit fluidisé ou en transport pneumatique,
- optimisation des cycles de travail/régénération.

### Remarques

1. Les projets se rattachant aux points a et b et portant sur une réaction de chimie organique devront être soumis au Comité « Activation sélective en chimie organique ». Ils ne seront instruits par le présent Comité que s'ils portent sur une réaction de chimie minérale. Cette restriction ne s'applique pas à la rubrique c.

2. Les études sur la structure du catalyseur, leur mode d'action, les mécanismes des réactions catalytiques ne pourront être retenues qu'à la double condition :

- qu'elles ne soient pas du ressort du Comité activation sélective en chimie organique,
- qu'elles s'inscrivent dans un projet plus vaste sur l'optimisation énergétique du procédé et contribuent directement à ce projet.

### Remarques générales

1. Les deux thèmes décrits ci-dessus ne sont pas limitatifs. Toute proposition originale qui entrerait dans le cadre général des économies d'énergie et de matières premières dans les procédés chimiques industriels sera examinée également avec intérêt.

2. Toute idée de nouveau procédé, aussi originale soit-elle, ne sera prise en considération que si elle s'appuie sur des essais exploratoires déjà effectués. De plus, la préférence sera donnée aux projets qui seraient applicables aux grands produits

et aux réactions industrielles les plus importantes.

3. On sait que la réduction de consommation d'énergie dans n'importe quel procédé industriel, impliquera presque nécessairement une augmentation des investissements. Il est important de connaître les coûts supplémentaires qui en résulteront. Il est donc conseillé aux demandeurs de fournir, soit par eux-mêmes, soit avec le concours de tiers, les caractéristiques mécaniques et les dimensions des appareils proposés et de donner une estimation au moins approximative de leurs coûts.

4. Il n'est pas demandé de tenir compte quantitativement du coût de l'énergie en fonction de sa « qualité ». Mais le comité attachera le plus d'intérêt aux projets qui utiliseraient moins d'énergie noble et davantage d'énergie dégradée (notamment de l'énergie thermique de basse température.)

### Observations

Cette Action Complémentaire Coordinée attribuera des moyens aux équipes qui présenteront des projets jugés intéressants par leur originalité, leur qualité scientifique et ayant un impact industriel.

Il convient de rappeler qu'une préoccupation constante de la D.G.R.S.T. est de voir les laboratoires de compétences complémentaires regrouper leurs idées et leurs efforts sur un *programme commun* où le rôle de chaque partenaire devra être défini avec précision (rédaction d'une demande d'aide unique, désignation d'un maître d'œuvre et répartition du programme de recherche).

Il est important de rappeler que ces regroupements doivent s'opérer spontanément et qu'ils doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires, y compris sur les questions de propriété industrielle, le Comité se limitant en la matière à suggérer les rapprochements souhaitables.

Les demandes d'aide seront présentées selon un modèle normalisé fourni par la D.G.R.S.T. Les projets devront être adressés en 30 exemplaires *avant le 5 janvier 1976, date limite*, à l'adresse suivante : Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris, en portant explicitement la mention du destinataire : Comité « Énergie et génie chimique ».

Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à (tél. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78) :

M. Derai, Chargé de mission, D.G.R.S.T., poste 586.

Mlle Lieure, Assistante D.G.R.S.T., poste 384.  
M. Lhomme, Conseiller scientifique et technique, D.G.R.S.T., poste 307.

Remarque : Un délai de cinq mois est nécessaire, à compter de la décision du Comité pour que les contractants puissent disposer des fonds qui leur sont attribués. Tout retard apporté dans les réponses aux questions posées par l'administration pour la rédaction définitive du contrat prolongera ce délai.

## Appel d'offres 1976 du Comité de l'action concertée « Techniques de séparation à l'aide de matériaux macromoléculaires »

Le Comité se propose de soutenir les travaux consacrés à l'étude des techniques de séparation utilisant des polymères ou des substances de poids moléculaire élevé. Son intérêt s'étend à tout système (cellule,



module...) dont le fonctionnement est fondé sur les propriétés de ces composés et qui puisse être incorporé dans une installation de fractionnement ou de séparation opérant avec ou sans destruction partielle du mélange à traiter. Toutefois, il ne retiendra que les propositions qui envisageront une méthode conçue pour être employée à l'échelle préparative, c'est-à-dire orientée vers l'isolement ou la purification d'un produit destiné à une opération ultérieure d'utilité indiscutable.

Le Comité tient à marquer les limites de sa compétence en précisant qu'il n'est pas habilité à examiner les projets qui concerneraient manifestement des techniques analytiques, les propositions dont la réalisation exigerait une expérimentation clinique importante, les offres orientées vers la mise au point de pellicules imperméables destinées à l'emballage ou au conditionnement, ainsi que les soumissions qui relèveraient d'une action globale liée à la lutte contre la pollution. Toutefois, sur ce dernier point, il se réserve d'intervenir en encourageant des recherches prospectives sur de nouveaux procédés permettant de traiter les effluents et d'en éliminer des produits toxiques et dangereux ou d'en extraire des espèces valorisables ou recherchées du fait de la pénurie des matières premières. Il examinerait aussi avec attention les propositions qui concerneraient l'épuration des eaux à usage de consommation courante et qui auraient pour but d'améliorer les procédés d'épuration fondés sur l'emploi d'agents ou de constituants macromoléculaires organiques ou minéraux. De même, il recevrait avec intérêt des suggestions relatives à l'enrichissement des rejets d'origine hydro-métallurgique.

Le Comité ne souhaite pas, cette année, dresser une liste de sujets préférentiels parce qu'il désire conserver sa pleine liberté pour apprécier toute proposition spontanée, pourvu qu'elle soit scientifiquement ou techniquement recevable et qu'elle corresponde aux objectifs généraux précédemment définis. Il indique seulement ci-après, dans une énumération *non exhaustive*, un certain nombre de thèmes qui rassemblent actuellement plusieurs contractants et pour lesquels il a donc déjà pu jouer son rôle de coordinateur.

#### Thème : Membranes artificielles

Il s'agit d'un domaine d'activité que le Comité a déjà largement subventionné au cours de ces dernières années. Il souhaite poursuivre son action dans cette direction, mais n'y consacra que des moyens raisonnablement limités. Il soutiendra, en priorité, les orientations qui paraissent actuellement les plus prometteuses comme l'ultrafiltration et l'osmose inverse. Il s'intéresserait aussi aux parois sélectives qui, introduites dans un module de fractionnement, permettraient d'économiser de l'énergie en réduisant l'importance relative de la fraction qui change d'état physique pendant l'opération.

#### Thème : Résines absorbantes sélectives

Ce domaine est aussi un point d'intérêt assez ancien pour le Comité qui évitera donc d'encourager des recherches individuelles à objectif trop limité à moins qu'elles ne présentent un très haut degré d'originalité. Il soutiendra plutôt les projets orientés vers un but précis et associant des partenaires de compétences complémentaires. Le Comité pourrait éventuellement s'intéresser à des propositions relatives aux tamis moléculaires. Toutefois, il en examinera très attentivement le caractère novateur et cherchera à apprécier exactement dans

quelle mesure la solution proposée pourrait s'introduire dans une production industrielle déjà très complète.

#### Thème : Chromatographie préparative par absorption, partage ou affinité

A cause de sa grande sélectivité, la chromatographie est une technique qui a déjà retenu l'attention du Comité.

Dans ce domaine, il appréciera plus particulièrement les projets qui présenteront un intérêt indiscutablement préparatif, la quantité minimale de substance isolée conférant ce qualificatif dépendant évidemment de la nature du produit considéré, de la fin qu'on lui destine et de la valeur ajoutée correspondant à son extraction ou à sa purification.

C'est ainsi que le Comité a récemment accordé plusieurs contrats sur la chromatographie ou le partage d'affinité. Tout en souhaitant poursuivre une action de concertation dans ce domaine, il évitera de retenir des projets qui relèveraient manifestement de la biologie moléculaire et dont il ne pourrait donc pas exactement apprécier l'originalité et l'intérêt sur le plan de l'application.

#### Thème : Couplage entre réaction chimique et processus diffusif

Il s'agit d'un sujet sur lequel le Comité a déjà tenté d'inciter à la réflexion.

On peut en effet considérer que la fixation d'une molécule réactive sur un substrat macromoléculaire change sa vitesse de diffusion et modifie éventuellement son comportement dans une transformation chimique ultérieure. Symétriquement, une réaction chimique totalement ou partiellement réversible peut ralentir ou accélérer un processus de transport en perturbant localement les concentrations d'un système contenant plusieurs constituants.

Certains contractants se sont déjà engagés dans cette voie qui peut apparaître sous des aspects divers. On peut citer par exemple :

- la chromatographie réactive, dans laquelle la phase stationnaire réagit chimiquement avec l'un des constituants du mélange à fractionner,
- le transport facilité,
- les gels macromoléculaires régulateurs qui interviennent dans les générateurs électriques chimiques en permettant de contrôler la diffusion des espèces actives vers les électrodes et dont on envisage l'emploi dans la confection d'électrodes composites.

Le Comité tient à préciser qu'il n'est pas actuellement habilité à concevoir des recherches orientées vers la mise au point de résines analogues à celles de Merrifield et qui seraient principalement destinées à intervenir ultérieurement dans une réaction de synthèse chimique.

#### Thème : Modification des interfaces par les substances macromoléculaires

Dans la mesure où elles permettraient d'accroître l'efficacité d'un procédé de fractionnement préparatif, des propositions fondées sur l'utilisation des propriétés superficielles des substances macromoléculaires pourraient retenir l'attention du Comité. Il est en effet bien connu que des additifs macromoléculaires peuvent intervenir efficacement en se concentrant aux interfaces.

En modifiant la mouillabilité des solides, ils sont capables de faciliter une séparation par flottation. De même, il est possible

# MANUEL PRATIQUE DE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE



par **Robert ROSSET**, Ingénieur E.P.C.I.,  
Docteur ès-sciences  
**Marcel CAUDE**, Ingénieur CNAM,  
Docteur ès-sciences  
**Alain JARDY**, Ingénieur CNAM

Préface du professeur G. CHARLOT

## sommaire

Ouvrage 15 x 23 cm, 280 pages

- La chromatographie en phase liquide : Généralités.
- Grandeurs fondamentales.
- Optimisation des conditions d'une analyse.
- L'appareillage détecteurs. La colonne et son remplissage.
- Les différents types de chromatographie en phase liquide :
  - Chromatographie liquide-liquide (adsorption)
  - Chromatographie liquide-liquide (partage)
  - Échange d'ions
  - Exclusion.
- Choix d'une méthode de séparation.
- Transposition chromatographie couche mince
- Chromatographie sur colonne.
- Analyse quantitative.
- La chromatographie préparative.
- Exemples d'applications. (350 références).
- Bibliographie.
- Liste des symboles.
- Tables numériques.
- Adresse des constructeurs et principaux fournisseurs.
- Index alphabétique des matières.
- Table des matières.

Renseignements : VARIAN S.A. - B.P. 12 - 91401 ORSAY

### BON DE COMMANDE



Veillez m'adresser \_\_\_ exemplaire(s) du manuel de chromatographie liquide au prix unitaire de 80 F HT (85,60 F TTC)

Nom \_\_\_\_\_

Labotatoire \_\_\_\_\_

Adresse \_\_\_\_\_

- Facture en 3 exemplaires
- Je joins un chèque à ma commande
- Veuillez me l'adresser contre-remboursement (frais de port en sus)

Coupon à retourner à VARIAN SA - BP n° 12 - 91401 ORSAY

CITE NOUVELLE

de mettre à profit l'action qu'ils exercent sur les tensions superficielles ou interfaciales pour accélérer la floculation des suspensions ou pour casser les émulsions. Des propositions originales dans ce domaine seraient accueillies avec intérêt.

A l'intérieur de ces divers cadres de recherche, le Comité tente de faciliter la concertation entre des équipes respectivement préoccupées par la production et la caractérisation du matériau macromoléculaire actif, par la compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en cause, par la construction de cellules ou de modules de conception ingénieuse, par l'optimisation de procédés nouveaux et par l'évaluation des possibilités d'utilisation effective des nouvelles techniques envisagées. Il considère en effet qu'une action est bien engagée quand elle est suffisamment pluridisciplinaire et qu'elle associe des groupes dont les compétences se complètent.

Le Comité rappelle que les cinq thèmes indiqués ci-dessus *ne constituent aucune-ment une liste limitative*. Il examinera attentivement toute proposition originale bien argumentée pourvu qu'elle se situe dans le domaine qui est impliqué par la désignation même de l'Action Concertée et à l'intérieur des limites qui ont été définies dans le préambule du présent appel d'offres. Enfin, le Comité désire attirer l'attention sur le fait que l'Action Concertée « Techniques de séparation à l'aide de matériaux macromoléculaires » va prochainement parvenir au terme de son mandat. Dans l'éventualité où une nouvelle action serait engagée sur le thème du fractionnement, il est possible que les axes prioritaires soient différents de ceux qui ont été retenus au cours de ces dernières années.

Les demandes d'aide seront présentées selon un modèle normalisé fourni par la D.G.R.S.T. Les projets devront être adressés en 30 exemplaires avant le 22 décembre 1975, date limite à l'adresse suivante : Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris, en portant explicitement la mention du destinataire : Comité « Techniques de séparation à l'aide de matériaux macromoléculaires ».

Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à (tél. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78) :  
M. Lhomme, Conseiller scientifique et technique, D.G.R.S.T., poste 307.  
M. Derai, Chargé de mission, D.G.R.S.T., poste 586.  
Mlle Dain, Assistante, D.G.R.S.T., poste 385.

**Remarque :** Un délai de cinq mois est nécessaire, à compter de la décision du Comité pour que les contractants puissent disposer des fonds qui leur sont attribués. Tout retard apporté dans les réponses aux questions posées par l'administration pour la rédaction définitive du contrat prolongera ce délai.

### Premier\* appel d'offres 1976 du Comité de l'action concertée « Activation sélective en chimie organique »

L'Action Concertée « Activation sélective en chimie organique » a pour objet, depuis sa création, de rendre plus efficaces, et de ce fait plus économiques, tous les

\* Des modifications pourraient être apportées à ce texte en cours d'année.

processus de transformation de la matière organique.

Les thèmes de recherches proposés sont les suivants :

#### A. Catalyse

A.1. Les projets présentant des aspects nouveaux dans le domaine de la *catalyse par coordination* retiendront particulièrement l'intérêt du Comité. De nombreuses applications en chimie organique devraient être développées, en particulier dans les domaines suivants : hydrocarbures et produits chimiques qui en relèvent, synthèse de produits polyfonctionnels, synthèse induite asymétriquement.

La préférence sera accordée à :

- l'étude de réactions nouvelles (susceptibles de changer notablement les voies de productions actuelles ou de permettre l'obtention de nouveaux produits),
- l'étude des mécanismes d'action des catalyseurs,
- la synthèse de nouveaux catalyseurs et précurseurs.

Les études structurales de composés, les études thermodynamiques de stabilité et d'équilibre des dérivés des métaux ne seront encouragées que si elles sont concertées avec des travaux de catalyse.

Ces composés peuvent être utilisés en solution ou fixés sur des supports.

A.2. Le développement des recherches sur la catalyse *hétérogène* des réactions organiques sera surtout envisagé sous l'aspect de la *sélectivité* et dans des réactions ayant un intérêt industriel actuel ou potentiel, notamment dans les domaines suivants : oxydation sélective, déshydrogénation, hydrogénation, et réactions apparentées.

Il peut s'agir de catalyseurs nouveaux et sélectifs pour une réaction déterminée ou de réactions nouvelles au moyen de catalyseurs connus; l'étude physico-chimique des solides catalytiques, indépendante de toute application, ne pourra être retenue dans le cadre de cette opération.

#### B. Catalyse enzymatique

Le thème catalyse enzymatique mérite une place particulière, même si certains de ses aspects relèvent parfois de la catalyse hétérogène et/ou de la catalyse par complexe de coordination.

Le développement de la catalyse enzymatique devrait conduire à la synthèse de catalyseurs organiques non protéiques. Certes, il s'agit là d'un objectif à long terme. Mais dès maintenant, le Comité a retenu cet axe, ainsi que la catalyse multifonctionnelle qui en est un préalable.

L'étude des réactions enzymatiques devra encore être développée sous les aspects suivants : cinétique, variations de structure : enzyme, coenzyme, substrat (agents alkylants), étude stéréochimique.

L'emploi des enzymes à l'échelle industrielle est une préoccupation du Comité, notamment la préparation de produits à l'aide d'enzymes fixés ou non.

La régulation de l'activité et de la biosynthèse des enzymes ne rentre pas directement dans le cadre de l'activité de l'action concertée.

#### C. Photochimie organique

La rapide extension des recherches fondamentales dans le domaine de la photochimie organique a montré que cette méthode se prête à la préparation de composés à structure peu commune, et à la mise au point de voies originales de synthèse fondées sur des réactions nouvelles.

Le Comité a retenu entre autres les axes suivants :

Nouvelles réactions photochimiques, Oxydations et oxygénations photochimiques, Photochimie des complexes, photocatalyse, Problèmes posés par la photodégradation des composés organiques.

#### D. Nouvelles réactions spécifiques

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

#### Observations

Cette Action Concertée attribuera des moyens aux équipes qui présenteront des projets jugés intéressants par leur originalité, leur qualité scientifique et ayant, si possible, un impact industriel.

Il convient de rappeler qu'une préoccupation constante du Comité est de voir les laboratoires de compétences complémentaires regrouper leurs idées et leurs efforts sur un *programme commun* où le rôle de chaque partenaire devra être défini avec précision (rédaction d'une demande d'aide unique, désignation d'un maître d'œuvre et répartition du programme de recherches). Il est important de rappeler que ces regroupements doivent s'opérer spontanément et qu'ils doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires, y compris sur les questions de propriété industrielle, le Comité se limitant en la matière à suggérer les rapprochements souhaitables.

Les demandes d'aide seront présentées selon un modèle normalisé fourni par la D.G.R.S.T. Les projets devront être adressés en 30 exemplaires avant le 10 décembre 1975, date limite, à l'adresse suivante : Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris, en portant explicitement la mention du destinataire : Comité « Activation sélective en chimie organique ».

Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à (tél. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78) :

M. Lhomme, Conseiller scientifique et technique, D.G.R.S.T., poste 307.  
M. Derai, Chargé de mission, D.G.R.S.T., poste 586.  
Mme Kovacs, Assistante, D.G.R.S.T., poste 384.

**Remarque :** Un délai de cinq mois est nécessaire, à compter de la décision du Comité pour que les contractants puissent disposer des fonds qui leur sont attribués. Tout retard apporté dans les réponses aux questions posées par l'administration pour la rédaction définitive du contrat prolongera ce délai.



- 56 Réunions  
Séminaire de la S.C.F. du jeudi 20 novembre 1975,  
à Paris
- 56 Communiqués  
Division de chimie analytique  
Division de chimie physique et chimie minérale
- 56 Compte rendu des séances des Sections régionales
- 56 Nouveaux Membres
- 57 Demandes et offres diverses
- 58 Sommaires des fascicules de juillet-août 1975 du  
B.S.C.F.

### 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.

## Réunions

### Séminaires de la S.C.F.

#### Séance du jeudi 20 novembre 1975

Les séminaires de la Société Chimique de France, organisés par la Division de chimie organique, recommenceront le jeudi 20 novembre 1975. Ils auront lieu à 14 h 30 à l'E.N.S.C.P. (amphi A), 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris.

Les conférences suivantes seront présentées :  
*Progrès récents dans la synthèse de prostaglandines*, par le Professeur P. Crabbe (Université de Grenoble).  
*Synthèses chiro-économiques de prostaglandines*, par le Professeur A. Fischli (Société Hoffmann-La Roche).  
Un résumé des conférences sera distribué aux auditeurs en début de séance.

## Communiqués

### Division de chimie analytique

#### Groupe de thermodynamique expérimentale

##### Conférence de thermocinétique

Cette conférence organisée en collaboration avec l'A.F.C.A.T. aura lieu les 4 et 5 mars 1976 dans le cadre de la Maison d'hôtes du Centre d'études nucléaires de Cadarache.

Les thèmes retenus sont :  
*Détermination des paramètres cinétiques et des mécanismes réactionnels par les méthodes thermiques d'analyse, Calorimétrie et thermogénèse.*

Les personnes qui désirent recevoir les circulaires concernant cette Conférence voudront bien en avertir, au plus tôt, l'un des responsables (H.T.) en indiquant si elles souhaitent présenter une mise au point (45 minutes) ou une communication (20 minutes).  
Le montant des frais d'inscription est fixé à 120 F.  
L'hébergement pourra être assuré dans des établissements du C.E.A. (dans la limite des places disponibles).

Responsables de l'organisation : A. Radenac, C.E.A., Centre d'études de Bruyères-le-Chatel, B.P. 61, 92120 Montrouge et H. Tachoire, Laboratoire de thermochimie, Université de Provence, Place Victor-Hugo, 13331 Marseille Cedex 3.

### Division de chimie physique et chimie minérale

La Division de chimie physique et chimie minérale organise deux Journées consacrées à la chimie de coordination les mardi 25 et mercredi 26 novembre 1975, à partir de 9 heures dans l'amphithéâtre Henri-Mineur de l'Institut d'Astrophysique, 98, boulevard Arago, Paris (5<sup>e</sup>). Les lauréats de la Société Chimique de France, MM. Jean-François Labarre, Claude Leibovici, Pierre Braunstein et Nguyen Quy Dao présenteront leurs travaux.  
Les chercheurs qui désirent présenter une communication à ces Journées sont priés de bien vouloir en adresser le résumé, *avant le 1<sup>er</sup> octobre 1975*, au Secrétaire de la Division, M. Pierre Besançon, Laboratoire de chimie minérale, Faculté de Pharmacie, 6, avenue de l'Observatoire, 75006 Paris.

## Compte rendu des séances des Sections régionales

### Section de Strasbourg

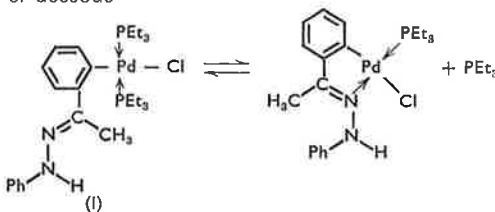
#### Séance du lundi 21 octobre 1974

Présidence : Mme Brini, Présidente

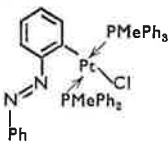
Après le renouvellement du Bureau de la Section, la lecture du Rapport moral et du Rapport financier, la communication suivante a été prononcée :

*Mise en évidence d'un mécanisme S<sub>N</sub>i lors de la substitution de phosphine dans un complexe organométallique du palladium*, par MM. J. Dehand, M. Pfeffer, M. Zinsius et J. Fischer \*.

Nous avons mis en évidence la réaction d'échange de phosphine ci-dessous



L'étude radiocristallographique du composé (1) sera présentée. La comparaison de cette structure avec celle du composé analogue avec l'azobenzène (1) (pour lequel il n'y a pas de réaction d'échange) nous a conduit à proposer un mécanisme de substitution nucléophile intramoléculaire (S<sub>N</sub>i) pour cette réaction. Cette hypothèse a été proposée très récemment (2) pour le composé :



sur la base de résultats R.M.N.

- (1) D. L. Weaver, *Inorg. Chem.*, 1970, 2, 2250.  
(2) R. J. Cross et N. H. Tennent, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1974, p. 1444. (Laboratoire de chimie de coordination, Institut de Chimie, Université Louis-Pasteur, 67008 Strasbourg et \* Laboratoire de cristallographie, Institut de Chimie, Université Louis-Pasteur, 67008 Strasbourg.)

## Nouveaux Membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

- MM. Alberola Serge, maître assistant (MM. Sabon et Girard).  
Barret Roland (MM. Huet et Arnaud).  
Bernier Jean-Luc, attaché de recherche (MM. Horeau et Pannetier).  
Blasioli Carlo, ingénieur E.N.S.C.P. (MM. Julia et Chottard).  
Catala Jean-Marie, chercheur (MM. Brosas et Roth).  
Djahangiri Parviz, chimiste (MM. Mascherpa et Bonnet).  
Gressier Jean-Claude, assistant (MM. Levesque et Pinazzi).  
Herzog Jean-François, technicien (MM. Mascherpa et Ducourant).  
Kametani Tetsuji, professeur (MM. Horeau et Pannetier).  
Khalilpour Ali (MM. Jenner et Deluzarche).  
Lalauze René, maître de recherches (MM. Soustelle et Guilhot).  
Lefebvre Alain, docteur en pharmacie (MM. Horeau et Pannetier).  
Lemberton Jean-Louis, maître ès sciences (MM. Guisnet et Barrault).  
Médard Jean-Marie, assistant (MM. Horeau et Pannetier).  
Nallet Jean-Pierre (MM. Huet et Arnaud).  
Peurichard Hubert (MM. Dumas et Gomel).  
Rabadeux Jean-Claude, chercheur (MM. Pinazzi et Pleurdeau).  
Mme Rambaud Joëlle, maître assistant (MM. Sabon et Girard).  
MM. Rosado Jean-Claude (MM. Bousquet et Pérachon).  
Sannier Henri, chimiste (MM. Ducros et Renon).  
Souchon Alain, attaché de recherche (MM. Soustelle et Guilhot).  
Mme Terce Martine, assistant de recherche (MM. Pannetier et Calvet).



## Demandes et offres diverses

Étudiant physique-chimie, cherche emploi même à temps partiel. Écrire à M. Tahar Mokrani, 6, rue Édouard-de-Taille, 75017 Paris.

J.H. 28 ans, Ing. chim., Lib. O.M. Doct.-Ing. (Chimie Organique, Polymères). Anglais. Cherche poste ingénieur Recherche, Fabrication (province). Écrire à Y. Vinchon, 11, rue Rabelais, 68200 Mulhouse.

### A vendre :

1. Journal de Pharm. et de Chimie, relié, de 1821 à 1942 inclus + tome 4 de 1812 + tome 5 de 1813.  
2. Bull. des Sciences Pharmacol., relié, de 1899 à 1942.  
S'adresser à Mlle Solange Fleury, 9, boulevard Diderot, 75012 Paris. Tél. 307.35.49.

### A vendre :

1 tamiseur à secousses en duralinox AG 3 pour granulés (150 kg à l'heure),  
1 mélangeur ROTARY n° 5 (BONNET CALAD) monté sur colonnes, avec 1 cuve supplémentaire sur chariot, 1 armoire électrique et boîte à boutons basse tension,  
1 soudeuse rotative (pour sachets plastique) type BD en 220 V (DOUGHBOY-FRANCE), avec pied au sol,  
1 banderoleuse (NOVACEL) BS A 6,  
1 petite turbine en cuivre pour essais sans aspiration ni soufflerie,  
1 centrifugeuse JOUAN, 2 l (en 4 flacons),

maxi. : 10 000 tr/mn, avec minuterie et variateur de vitesse,  
1 capsuleuse à main (E.M.A.),  
1 microdoseuse type électronique (SECAMP), système à thyatron, type F2 B1, maxi. : 400 pesées par heure.  
Écrire : J. J. Courtin, Service Achats, Labo. SOLAC, 195, route d'Espagne, B.P. 3032, 31023 Toulouse Cedex.

J.F. 27 ans, B.T.S. Biochimie, Licence chimie-biochimie, 4 ans exp. lab. Biochimie médicale. Cherche emploi de documentation ou de laboratoire ds rég. par. Écrire à Mlle Sirdey, 1, rue des Merlettes, 78110 Le Vésinet.

A vendre : Beilstein Handbuch der Organischen Chemie. État neuf. Collection complète. Écrire à M. C. Cousin, B.P. n° 1, 62670 Mazingarbe.

J.F. 23 ans, Maître ès sciences chimie physique, D.E.A. de chimie physique, cherche emploi, laboratoire documentation dans région marseillaise. Écrire à Mlle G. Seguin, 9, boulevard Georges-Clemenceau, 13004 Marseille.

### A vendre :

Un tunnel de séchage H 2850×1570×4000 en acier doux galvanisé, chauffage par ventilation d'air chauffé à la vapeur 6 bars/cm<sup>2</sup>.

Régulation : 0-100 °C ± 3 °C.  
Dimensions ouvertures d'entrée et de sortie : H 1650 × 930.  
Ce tunnel était utilisé pour une polymérisation.  
Écrire à : Société Parcor, 195, route d'Espagne, B.P. 3005, 31024 Toulouse Cedex.

S.S.R. Instruments/Princeton Applied Research à Orsay recherche Ingénieur ou Technicien Méthode et Instrumentation Analytique - Electro-analytique pour poste Technico-Commercial. Anglais indispensable. Envoyer C.V. Écrire Soc. Chim. n° 220.

### A vendre :

Une machine à plier-insérer « Adrema Pitney Bowes », Ref. 3317. Absolument neuve. Écrire Soc. Chim. n° 221.

Docteur 3<sup>e</sup> cycle Chimie organométallique expérience en R.M.N., 3 ans d'activités professionnelles dans l'industrie, recherche emploi en laboratoire ou technico-commercial. Écrire à la Soc. Chim. n° 222.

Maître-assistant chimie, Caen, souhaiterait permuter avec maître-assistant Paris ou Orsay. Écrire Soc. Chim. n° 223.

J.H., Maîtrise Agro et Alition, form. I.P.A., Thèse de 3<sup>e</sup> cycle sur environnement, Exp. prof. rech. empl. I.A.A. et incl. Écrire Soc. Chim. n° 224.

# Bulletin de la Société Chimique de France

## Juillet-Août 1975

### SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

#### CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

Notice nécrologique Albert KIRRMANN, Président d'honneur de la Société Chimique de France (1900-1974) .....	1451
THÉOBALD (F.). Les hydrates de l'oxyde $V_2O_5$ (Mise au point) .....	1607
BARLET (R.), CHOUKROUN (H.) et SAGNES (R.). Étude dipolaire d' $\alpha$ -halogénéodécalones <i>trans</i> . I. — Étude dipolaire expérimentale .....	1551
BERTHOLON (G.) et DECORET (C.). Étude physicochimique des phénols. XII. — Étude de la réactivité du noyau phénolique: réactions d'alcoylation gouvernées par un déterminisme cinétique .....	1530
BERTHOLON (G.) et PERRIN (R.). Étude physicochimique des phénols. XIII. — Étude de la réactivité du noyau phénolique: réactions d'alcoylation et d'isomérisation gouvernées par un déterminisme thermodynamique ...	1537
BIANCHI (D.) et TEICHNER (S. J.). Spectres d'absorption infrarouge des espèces chimisorbées sur des catalyseurs. I. — Nouvelle technique expérimentale d'enregistrement des spectres exclusifs de la phase adsorbée .....	1463
BIANCHI (D.) et TEICHNER (S. J.). Spectres d'absorption infrarouge des espèces chimisorbées sur les catalyseurs. II. — Isomérisation des butènes .....	1467
BLATON (N.) et GLIBERT (J.). Contribution à l'étude des sulfures de fer, cobalt et nickel .....	1527
CADIOT (M.) et BOLESSE (M.). Composés de coordination de $Mo^{VI}$ et $Mo^V$ avec l'acide hydroxy-8 quinoléine sulfonique-5 et son dérivé iodo 7 .....	1555
COUTURIER (Y.) et PETITFAUX (C.). Composition et stabilité des complexes cuivrriques et cuivreux d'amines pyridiniques. VII. — Études polarographique et spectrophotométrique des complexes cuivrriques de la 2,6-diaminométhylpyridine .....	1545
CROS (B.), TOURNÉ (G.) et PHILIPPOT (E.). Équilibres de phases dans les systèmes vanadium-métal-oxygène. II. — Structure cristalline du composé $MgVO_3$ obtenu sous faible pression .....	1583
DEFOSSÉ (C.), FRIEDMAN (R. M.) et FRIPIAT (J.). Étude préliminaire des conditions de prétraitement, de réduction et d'adsorption des zéolites Y échangées au nickel par spectroscopie des photoélectrons .....	1513
DEMARCO (M.) et SLEZIONA (J.). Un cas d'alcoolyse anormale du trichlorure de phosphore (Lettre à la rédaction).	1605
DESCHANVRES (A.) et NOUET (G.). Comportement anodique du vanadium, de sa solution solide d'azote et d'un mélange biphasé $\alpha_3V(N)$ — $\beta V_3N$ .....	1589
DUBOIS (C.), AMAUDRUT (J.) et DEVIN (C.). Utilisation des diagrammes de poudre pour la mise en évidence des produits formés par action du chlorure de nitrosyle sur quelques trichlorures monoalcanoates de titane ....	1597
DUCOURANT (B.), BONNET (B.), FOURCADE (R.) et MASCHERPA (G.). Sur les fluorantimonates III $Msb_3F_{10}$ ( $M = Na, Rb, NH_4$ et $Tl$ ) .....	1471
ECHEVIN (B.) et TEICHNER (S. J.). Nouveaux catalyseurs de déshydrogénation au cuivre. I. — Préparation et propriétés de l'hydroxyde cuivre et des catalyseurs contenant le cuivre réduit .....	1487
ECHEVIN (B.) et TEICHNER (S. J.). Nouveaux catalyseurs de déshydrogénation au cuivre. II. — Activité catalytique dans la déshydrogénation du butanol secondaire et mécanisme réactionnel .....	1495
FÉVRIER (G.), MIGNON (P.) et VERNET (J.-L.). Méthode de décomposition totale du dichlorodifluorométhane (Note de laboratoire) .....	1587
FRANÇOIS (A.), CAGHET (C.) et VANDAMME (R.). Étude morphologique et analytique des mélanges pentane-oxygène-chlore dans le domaine de basse température .....	1600
GUILLET (A.), COUDURIER (M.) et DONNET (J.-B.). Étude de l'adsorption de l'acide isocyanique et de l'isocyanate de <i>N</i> -butyle sur la silice et l'alumine .....	1563
GUINNET (M.), BARRAULT (J.) et MAUREL (R.). Sulfohydrolyse des alcools par catalyse hétérogène. I. — Étude cinétique de la sulfohydrolyse du <i>n</i> -propanol sur alumine .....	1592
JANIER-DUBRY (J.-L.). Application de la cryoscopie au calcul de constantes d'équilibres. I. — Appareillage et mode de calcul .....	1573
JANIER-DUBRY (J.-L.) et DEVIN (C.). Application de la cryoscopie au calcul de constantes d'équilibres. II. — Étude des associations chlorure d'étain (IV)-nitrile organique en solution benzénique .....	1578
LAGRANGE (J.) et LAGRANGE (P.). Complexation du vanadium pentavalent par l'acide nitrilotriacétique. I. — Stabilité du chélate en milieu acide .....	1455
LAGRANGE (J.) et LAGRANGE (P.). Complexation du vanadium pentavalent par l'acide nitrilotriacétique. II. — Cinétique de formation du chélate en milieu acide ....	1460
LE BERRE (A.), DELACROIX (A.) et SEVIN (J.). Sur l'addition des acides pyridinecarboxyliques aux composés éthyléniques électrophiles. Cinétique de la réaction avec la méthylvinylcétone .....	1502
MARGARIT (J.), DABOSI (G.) et LEVY (M.). Étude d'une électrode tournante à double anneau. II. — Vérification expérimentale des résultats obtenus par voie de simulation numérique .....	1509
MICHAUD (M.), ADO (G.) et PAPIN (G.). Étude comparative des systèmes binaires renfermant la baryte et les hydroxydes alcalins .....	1479
MOREAU (G.). Un nouveau modèle de l'état fluide; molécules à deux composantes; relations d'ordre entre molécules .....	1519
MOREAU (G.). Relations d'ordre entre molécules; simulation d'états fluides par la méthode de Monte-Carlo ..	1522
ODDON (Y.), COFFY (G.) et TRANQUARD (A.). Le polymorphisme du sulfite double de thallium et de sodium $Tl_3Na(SO_3)_2$ .....	1481
ODDON (Y.), PORTE (L.), COFFY (G.) et TRANQUARD (A.). Mise en évidence et étude du monohydrogénéortho-phosphate de thallium I: $Tl_2HPO_4$ .....	1484
PIÉMONT (É.) et SCHWING (J.-P.). Sur la réduction du molybdène VI et de l'acide cérimolybdique par $Ti$ III en solution chlorhydrique .....	1476
VIOSAT (B.) et LAMACHE (M.). Contribution à l'étude du molybdène pentavalent .....	1570





estradiène-4(5),9(10) one-3. Préparation de séco 9-10 stéroïdes et recyclisation en de nouveaux 19-nor stéroïdes. ....	1879	PILLOT (C.) et GOLÉ (J.). Réactivité des paires d'ions dans les solvants protoniques aminés .....	1837
MAURET (P.), FAYET (J.-P.) et FABRE (M.). Études structurales dans la série des azoles et benzazoles par dipole-métrie et calculs théoriques CNDO/2 .....	1675	PORNET (J.) et MIGINIAC (L.). Étude du comportement d'organométalliques saturés, phényliques et allyliques, vis-à-vis d'un O-alcoylbenzohydroximate d'alcoyle: $C_6H_5 - C(OC_2H_5) = N - OC_2H_5$ .....	1849
MESLI (A.). Influence des paramètres structuraux sur les propriétés physicochimiques des bases de Schiff. II. — Cinétique de l'hydrolyse des bases de Schiff dérivées de squelettes aromatiques .....	1745	SABADIE (J.), DESCOTES (G.) et GERMAIN (J. E.). Catalyse par les complexes de métaux de transition supportés. V. — Nature des centres actifs des résines au palladium ..	1855
MESLI (A.) et TIROUFLET (J.). Influence des paramètres structuraux sur les propriétés physico-chimiques des bases de Schiff. III. — Bases pyridiniques et métallo-céniques. Sels d' $\alpha$ -ferrocénylimmoniums .....	1753	SORBA (J.) et LEFORT (D.). Addition radicalaire d'halogénoesters sur des doubles liaisons. I. — Compétition entre les transferts d'H et de Cl .....	1861
MIGINIAC (Ph.) et ZAMLOUTY (G.). Action d'organométalliques $\alpha$ -éthyléniques sur des composés carbonyles $\alpha$ -halogénés: application à la préparation de quelques alcools $\alpha,\gamma$ -diéthyléniques .....	1740	SOULIER (J.), FARINES (M <sup>lle</sup> M.), BONAFOS-BASTOUIL (M <sup>me</sup> A.) et LAGUERRE (A.). Synthèse de dihydro-4,7 dioxépinnes-1,3 et de systèmes polycycliques contenant le noyau du dioxépinne-1,3 (Note de laboratoire) .....	1763
MIOCQUE (M.), DUCHON d'ENGENIÈRES (M.) et SAUZIÈRES (J.). Réactivité des alcools acétyléniques. X. — Cyclisation des aminoalcools acétyléniques en énammoniums à 5 ou 6 sommets .....	1777	STEPHAN (E.), VO-QUANG (L.) et VO-QUANG (Y.). Cyclo-addition du diazométhane à quelques acétyléniques monosubstitués: mécanisme et orientation .....	1793
MOREL (G.), SEUX (R.) et FOUCAUD (A.). Halogénéation par le tétrachlorure de carbone de divers carbanions $\alpha$ -carbonyles .....	1865	TARNAT (J.) et MEYER (G.). Modification par voie chimique de copolymères séquencés. II. — Étude par spectroscopie infrarouge de l'action de la N-méthylmaléimide sur une série de copolymères ABA poly(styrène- <i>b</i> -isoprène) (Note de laboratoire) .....	1699
MORVAN (J.-M.), KERFANTO (M.) et BRAULT (A.). Synthèse directe de produits gem-dimorpholinés à partir de composés possédant un méthylène $\alpha,\alpha'$ -dicarbonyle. (Note de laboratoire) .....	1679	VERTUT (M.-C.), FAYET (J.-P.), GONZALEZ (E.), SARLIN (R.) et ELGUERO (J.). Systèmes aromatiques à 10 électrons $\pi$ dérivés de l'aza-1 pentalène. II. Étude de la tautomérie annulaire du méthyl-4 phényl-6 pyrazolo [3,4- <i>d</i> ] V triazole (Note de laboratoire) .....	1871
NOURI-BIMORGH (R.). Préparation d'énolates-mono et dichlorés en $\alpha$ par des organométalliques; synthèse de cétoles halogénés .....	1876	VILLIERAS (J.), BACQUET (C.) et NORMANT (J.-F.). Formation et réactivité des $\alpha,\alpha$ -dibromoalkyllithium .....	1797
PIETRASANTA (Y.) et PUCCI (B.). Synthèse stéréosélective d'un précurseur tricyclique du nor-18 méthyl-8 $\beta$ œstradiol .....	1857	WARTSKI (L.). Dialkyl-1,3 formyl-2 aziridines: synthèse, stéréochimie et transposition thermique .....	1663
		WIERZBICKI (M.), CAGNIANT (D.) et CAGNIANT (P.). Réactivité des amino-2 thiophènes. Application à la synthèse de quelques thiéno[2,3- <i>b</i> ]pyrroles .....	1786





# SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'utilité publique par décret du 27 novembre 1864

## DEMANDE D'ADHÉSION

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société Chimique de France.

Nom et prénom : M., M<sup>me</sup>, M<sup>lle</sup> \* (en capitales) \_\_\_\_\_

Titres ou profession : \_\_\_\_\_

Adresse : \_\_\_\_\_

A \_\_\_\_\_ le \_\_\_\_\_ 197

Je désire adhérer :

- \* à la Division de chimie analytique.
- \* à la Division de chimie physique et chimie minérale.
- \* à la Division de chimie organique.
- \* à la Division de l'enseignement de la chimie.

MM. \_\_\_\_\_

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 (\*\*)
- 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 verser .....F

### PERSONNES MORALES (Sociétés, Laboratoires, Bibliothèques) (\*)

— Résidant en France F 500

— Résidant à l'étranger F 600

(\*) Mettre une croix au niveau de chaque option choisie.

(\*\*) Les étudiants de 3<sup>e</sup> cycle peuvent bénéficier d'un tarif préférentiel (F 75) en joignant la copie d'un certificat de scolarité.

Cette demande d'adhésion doit être envoyée au Secrétariat de la S.C.F., 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 \_\_\_\_\_  
Nouvelle 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)**

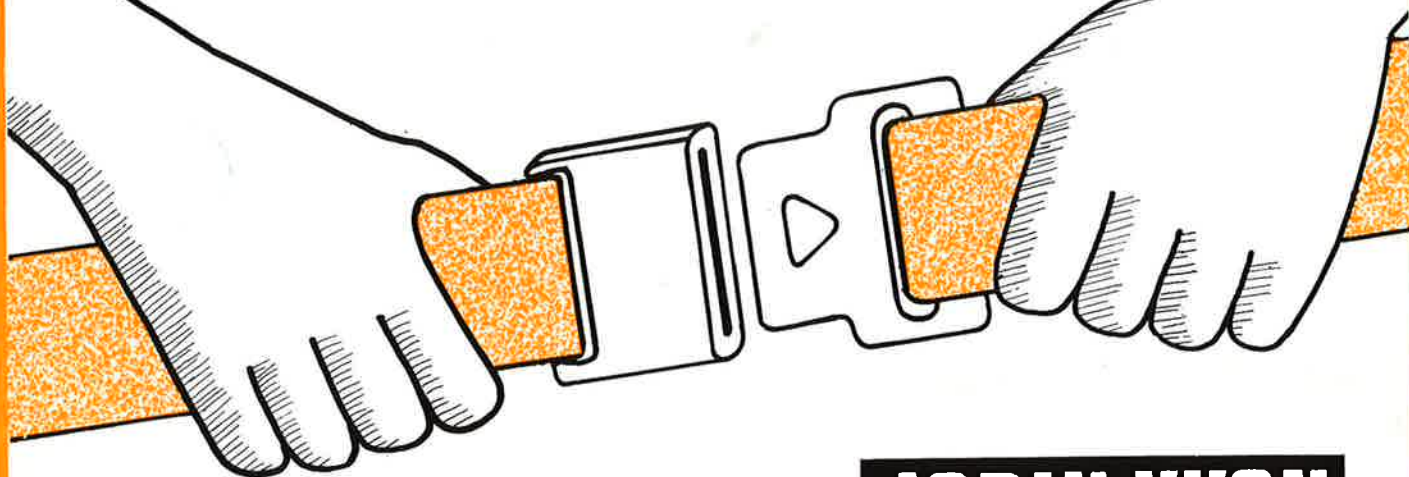
Ancienne adresse \_\_\_\_\_  
Nouvelle adresse \_\_\_\_\_  
Ancienne référence \_\_\_\_\_ Nouvelle référence \_\_\_\_\_







# VOTRE SÉCURITÉ EN SPECTROPHOTOMÉTRIE



## JOBIN YVON

la recherche. l'analyse. le contrôle en U.V. visible  
résolus par  
**DUOSPAC 203. MONOSPAC 103 & 104**



### DUOSPAC 203

double faisceau 185 - 1000 nm  
bande passante 0,1 nm - 0,5 nm -  
2,5 nm  
disperseur réseau holographique  
lumière parasite 0,1% à 210 nm.  
Nombreux accessoires.



### MONOSPAC 104

simple faisceau 270 - 750 nm  
bande passante 2,5 nm  
lumière parasite 0,1% à 210 nm  
disperseur réseau holographique  
tarage automatique.  
Nombreux accessoires.



### MONOSPAC 103

simple faisceau 190 - 900 nm  
bande passante 0,5 et 2,5 nm  
lumière parasite 0,1% à 210 nm  
disperseur réseau holographique  
tarage automatique.  
Nombreux accessoires.