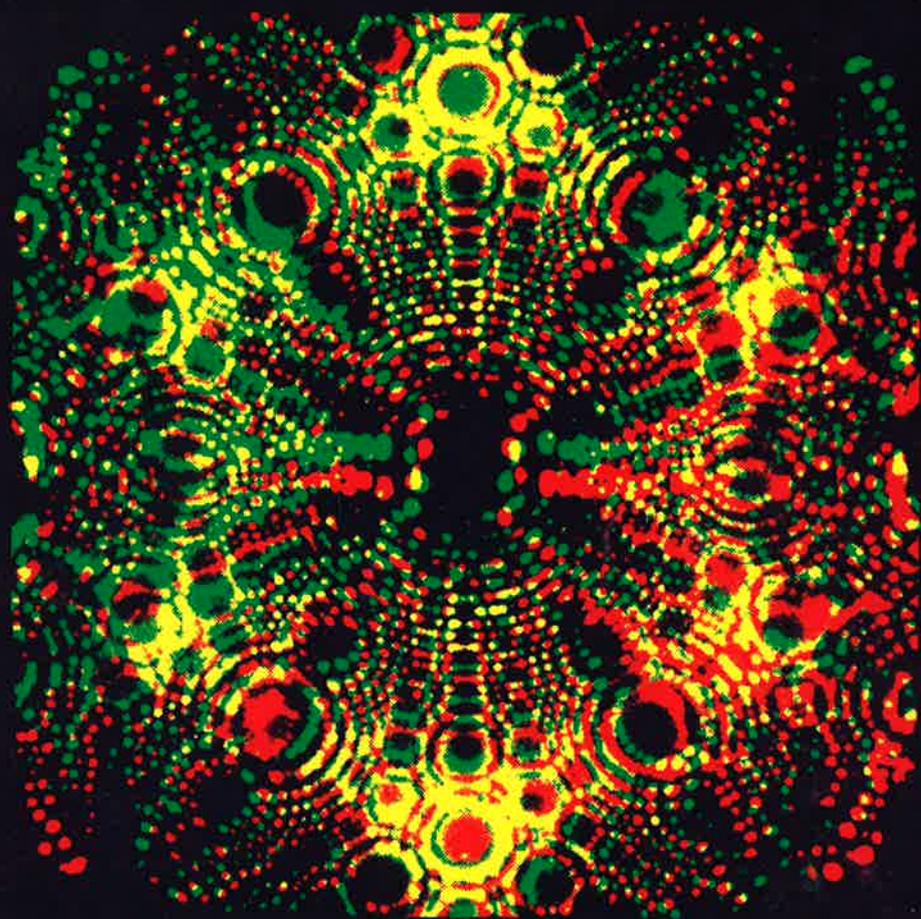


**L'actualité  
chimique**

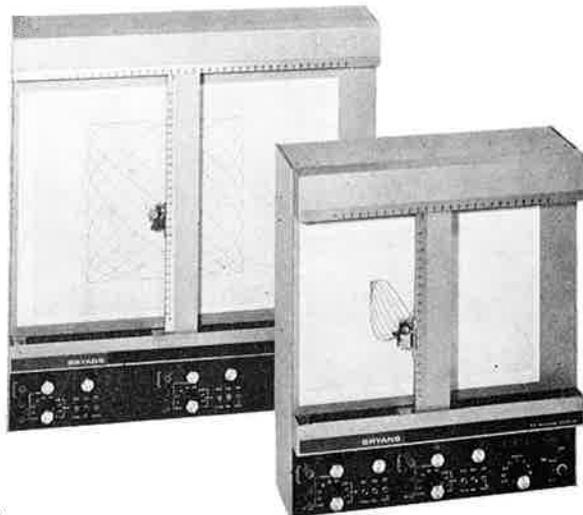
publiée  
par la  
Société  
Chimique  
de France

**Novembre 1975**  
n° 9



# la série 29 000 Bryans

offre 4 modèles d'enregistreurs XY/t  
à hautes performances...  
... pour petits budgets



RAPY

- Précision globale : linéarité, hystérésis, fidélité meilleures que 0,1% pleine échelle
- Sensibilité max. en X et Y : 250  $\mu$ V/cm
- Vitesse d'écriture max. supérieure à 50 cm/sec
- Réglage d'overshoot
- Filtres 50 Hz incorporés
- Relève-plume automatique
- Nombreuses options :  
Avance automatique du papier  
Avance programmable du papier  
Null Detector
- Plumes fibre de verre et capillaires
- Alimentation secteur et batteries.



**Format A4 sans base de temps  
avec base de temps**  
**Format A3 sans base de temps  
avec base de temps**

**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

## 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

# Sommaire

- 3 Assemblée annuelle**  
*Rapport moral du Président. Compte rendu d'activité des Divisions de la S.C.F.*
- 8 Faisons le point**  
*Les processus de dégradation troposphérique de quelques hydrocarbures aliphatiques chlorés*  
par G. J. Martens
- 15 Méthodes et techniques**  
*Application de la spectroscopie E.S.C.A. à l'étude des solides inorganiques*  
par G. Hollinger et Tran Minh Duc
- 23 Enseignement**  
*Enseignement assisté et simulation en analyse qualitative minérale*  
par J. J. Kessis, J. Martin et J. P. Ciabrini
- 26 Pages d'histoire**  
*Naissance et premiers développements de la calorimétrie chimique*  
par Henri Tachoire
- 33 Les livres**  
Analyses des livres reçus
- 39 Communiqués et informations**
- 43 Informations S.C.F.**  
Réunions  
Communiqués  
Compte rendu des Sections régionales  
Nouveaux Membres  
Demandes et offres diverses  
Sommaires des fascicules de septembre-octobre 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.

## Rapport moral du Président.

### Comptes rendus d'activité des Divisions de la SCF.

#### Rapport moral du Président Alain Horeau \*\*

Monsieur le Recteur,  
Monsieur le Président,  
Mesdames, Messieurs, Chers Collègues,  
Nous avons tous été très sensibles aux paroles de bienvenues que nous a adressées M. le Recteur Yves Martin, et je suis sûr d'être l'interprète de l'Assemblée unanime en lui exprimant nos très vifs remerciements. N'oublions pas que c'est à partir du moment où la chimie a adopté les méthodes de mesure et la rigueur mathématique qu'elle est devenue véritablement une science, et l'on me permettra de voir un signe de bon augure dans la présence parmi nous, ce matin, du mathématicien éminent qu'est M. Yves Martin. Nous lui sommes très reconnaissants de l'intérêt qu'il témoigne ainsi à notre Société.

Quant à M. Robba, Président de l'Université de Caen, il est aussi Directeur de l'Unité d'Enseignement et de Recherche de Pharmacie, et je me garderais bien d'oublier qu'il est chimiste organicien et membre de notre Société. A tous ces titres divers, il nous a apporté une aide particulièrement précieuse pour l'organisation de cette Assemblée Générale, et ce qu'il vient de nous dire montre bien l'attention confraternelle qu'il prête à nos travaux; je l'en remercie de tout cœur.

Mais notre reconnaissance s'adresse également à l'Unité d'Enseignement et de Recherche de Sciences de cette Université, et en particulier à son Département de chimie, ainsi qu'à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Caen. Les concours qui nous ont généreusement été fournis par nos collègues caennais étaient la condition indispensable du succès de notre rencontre annuelle; on me permettra d'offrir à mon collègue et ami, le doyen Noël Lozac'h, qui dirige notre Section de Caen, toute une gerbe de fleurs de gratitude, qu'il voudra bien répartir, dans sa sagesse, entre tous ceux à qui nous sommes redevables, et à qui j'exprime nos très vifs remerciements.

Je voudrais saluer particulièrement, en cette séance d'ouverture, les éminents conférenciers qui ont bien voulu venir nous faire partager un peu de leur savoir, et nous

présenter leurs vues en des domaines où ils sont passés maîtres :

Le Professeur Huisgen, de l'Université de Munich,

Le Professeur Amelinckx, de l'Université d'Anvers,

Le Professeur Katritzky, de l'Université de East Anglia, de Norwich,

Le Professeur Tousset, de l'Université de Lyon,

Le Professeur Tishler, de l'Université de Wesleyan, du Connecticut (U.S.A.),

Le Professeur Hagenmuller, de l'Université de Bordeaux (Talence).

La participation de ces savants, notamment de nos hôtes étrangers, s'accorde très bien également avec la vocation internationale de l'Université de Caen. Elle a été fondée en 1432 par un ministre du Roi d'Angleterre qui entendait en faire un foyer de culture pour l'Ouest de l'Europe; même si les intentions de ce Ministre n'étaient pas parfaitement pures, il y avait là un signe, et une invitation pour l'Université Normande à s'ouvrir largement sur les pays proches; et l'on peut dire qu'au long des siècles elle a été fidèle à cette intention de son fondateur, par exemple en assurant l'enseignement de la Coutume Normande qui définissait (et définit largement encore) le régime juridique de Jersey et de Guernesey! C'est de cette vocation internationale de l'Université de Caen que l'artisan de sa reconstruction, le très regretté Recteur Pierre Daure, avait tellement conscience, lui qui rêvait d'en faire, comme il disait, une « Université Atlantique », qui favoriserait l'accueil des étudiants étrangers et développerait sous toutes leurs formes les relations et les échanges avec l'étranger. Il m'appartient maintenant de présenter ce qu'il est convenu d'appeler « le rapport moral » et de rappeler les activités de la Société durant l'année écoulée.

C'est un peu anormal puisque, jusqu'au mois de Février dernier, c'est mon prédécesseur le Professeur Michel qui a été l'artisan initial des transformations nécessaires imposées par les circonstances. Il est vrai qu'il m'a toujours associé fraternellement à ses préoccupations et notre tâche commune a été facilitée par l'aide quotidienne et toujours disponible de nos trois collaborateurs principaux : M. Poirier, notre trésorier, qui a continué à établir nos comptes et balancé nos recettes et nos dépenses avec

\* L'Assemblée annuelle de la SCF s'est tenue du 28 au 30 mai 1975 dans les locaux de l'Université de Caen.

\*\* Présenté au cours de l'Assemblée générale du mercredi 28 mai.

la même rigueur et la même compétence que par le passé. Vous avez pu vous en rendre compte une nouvelle fois en lisant le rapport financier pour 1974-1975 qui vous a été distribué. Si vous l'approuvez, je vous demande de bien vouloir lever la main. Avis contraire, le rapport financier est adopté (la rapidité avec lequel il a été adopté contraste certainement avec la difficulté de son élaboration). Mais je remercie M. Poirier très vivement de son activité. Je remercie aussi M. Ducret, rédacteur en chef de nos publications; tous ceux d'entre nous qui se mêlent de publier quelque chose savent combien une telle responsabilité est ingrate et aussi combien elle est importante pour un organisme scientifique comme le nôtre. Le succès de notre périodique nouveau *L'actualité chimique* auquel nous voulons donner un nouvel élan est en grande partie l'œuvre de M. Ducret.

J'ai déjà eu l'occasion en d'autres lieux de remercier M. Pannetier et de rendre hommage à son dévouement inlassable. Il a été à la fois la mémoire et la cheville ouvrière de notre Société, il a manifesté, il y a quelques mois le désir très légitime d'être déchargé de ses obligations assumées depuis si longtemps, mais il a bien voulu accepter de conserver son poste encore quelques mois afin de mettre au courant jusqu'au début de 1976 son successeur M. Guillaumont. Ceci est une raison supplémentaire de lui exprimer notre amical reconnaissance.

Les projets esquissés dans le rapport de l'an dernier ont été précisés dans le numéro d'avril de *L'actualité chimique* qui relate la passation de pouvoir entre M. Michel et moi-même. Il n'y a pas lieu d'insister davantage, je puis cependant ajouter que ces projets sont entrés dans une phase de réalisation. En effet notre dernier Conseil a voté à l'unanimité le principe d'une répartition des publications entre le Bulletin de la Société Chimique rénové et les diverses autres publications de chimie existantes. Les Conseils de Rédaction de ces diverses publications seront coiffés par un Organisme dont le but sera d'assurer l'homogénéité nécessaire.

Les étapes de cette transformation très importante de notre mode d'expression sont franchies l'une après l'autre de manière très satisfaisante; il est cependant encore prématuré d'en présenter le bilan complet. Les membres de notre société sont dans l'ensemble très satisfaits de notre véritable organe de liaison: *L'actualité chimique*. Nous faisons tous nos efforts pour l'améliorer et assurer son équilibre financier; nous

avons de bonnes raisons de penser que la Société de Chimie Industrielle va se joindre à nous, sous une forme à préciser; cette association, si souhaitable, rendra cette revue vraiment commune à tous les chimistes.

L'activité de notre Société est confondue avec celle de nos Divisions et c'est pourquoi, avant de terminer tout à l'heure mon exposé, je vais donner la parole successivement à chacun des Présidents de ces Divisions. Et maintenant nous allons remettre aux Lauréats les divers prix de la Société Chimique. Tout d'abord nos deux prix généraux, où toutes nos Divisions rentrent en compétition:

1. Le prix Le Bel, décerné à M. Nguyen Trong Anh, Maître de recherches au C.N.R.S.

Il est surtout connu en France et à l'Étranger pour son livre sur les règles de Woodward-Hoffmann traduit en cinq langues. Ses travaux personnels concernent l'orientation des réactions de Diels-Alder, l'addition sur les carbonyles conjugués; mais son récent travail sur le rôle que jouerait la dissymétrie orbitale dans l'induction asymétrique est très original et prometteur.

2. Le prix Sùe.

Le Jury a pensé qu'il était indispensable d'associer les noms de M. Labarre et de M. Leibovici.

Leur œuvre commune, que je ne puis même pas résumer ici, place la chimie quantitative au même rang que les techniques expérimentales en vue de la détermination des conformations de molécules appartenant à la chimie organique, à la chimie minérale, ou comportant des liaisons de coordination. Comme le précédent prix, celui-ci est hautement mérité par ses bénéficiaires.

Les autres prix sont ici remis par les Présidents des Divisions.

Au terme de ce rapport, je voudrais attirer votre attention, mes Chers Collègues, sur une considération générale qui aura son application immédiate dans le déroulement de nos journées, mais qui mérite, me semble-t-il, qu'on y réfléchisse même après. On ne peut qu'être frappé par la double constatation suivante: d'une part, les barrières qui séparent les différentes branches de la chimie tendent à s'amenuiser, voire à disparaître. Par exemple, les métaux sont de plus en plus employés en chimie organique; ou encore, les mécanismes réactionnels sont de plus en plus souvent établis par des méthodes cinétiques qui relèvent de la chimie physique, etc.

D'autre part, en même temps, on assiste à une spécialisation dévorante: beaucoup d'entre nous limitent leurs champs de recherches à des domaines de plus en plus étroits, si bien que les « Divisions » de chimie organique, de chimie physique et minérale, de chimie analytique, que nous avons établies il y a quelques années seulement, éclatent, se subdivisent en « groupes » de compréhension beaucoup plus restreinte. On se souvient de ce qu'écrivait, non un chimiste, mais un physicien qui était en même temps mathématicien et philosophe, je veux dire Pascal: *Puisqu'on ne peut être universel en sachant tout ce qui se peut savoir sur tout, il faut savoir peu de tout. Car il est bien plus beau de savoir quelque chose de tout que de savoir tout d'une chose: cette universalité est la plus belle.* On pourrait dire aussi avec Bernard Shaw qu'à force de spécialisation, nous finirons par savoir tout sur rien!

Que conclure? Certes, le développement très rapide de notre science (dont témoigne l'accroissement vertigineux des publications dans le monde entier) rend impossible à un seul esprit de tout savoir sur la chimie, comme pouvaient encore s'en vanter tels de nos illustres prédécesseurs et certains d'entre nous en ont connu... Il serait vain de nier l'évidence: la spécialisation est inévitable, en chimie comme dans les autres branches de savoir. Mais il me semble que la spécialisation nécessaire ne doit pas nous amener à négliger une culture chimique générale qui reste indispensable. Elle nous fournira, peut-être demain, la solution d'un problème de notre propre spécialité, en nous suggérant un rapprochement, auquel nous ne pensions pas. La spécialisation doit être complétée et corrigée, par la lecture de mises au point actuelles et suffisamment générales et par une connaissance convenable des domaines voisins de nos préoccupations habituelles.

Ainsi nos Assemblées Générales sont des occasions exceptionnelles pour acquérir cette ouverture sur les domaines voisins des nôtres et pour conserver cette curiosité pour des sujets qui n'entrent pas dans le champ de nos recherches. Aussi les organisateurs se sont-ils efforcés de ne prévoir aucune communication de nos quatre « Divisions » pendant les exposés généraux, auxquels tous les congressistes pourront ainsi assister. Mais il ne s'agit pas seulement d'un point de notre programme. L'enjeu est d'une tout autre importance il s'agit en définitive, pour chacun d'entre nous de mieux maîtriser notre savoir et nos recherches propres en les situant dans l'immense domaine de notre science.

## Compte rendu d'activité de la Division de chimie analytique (mai 1974-mai 1975)

La Division de chimie analytique a manifesté son activité, au cours de l'année qui vient de s'écouler, par diverses réunions sous forme de Journées traitant de sujets d'actualité:

une journée sur les membranes et électrodes spécifiques organisée par le Groupe d'électrochimie analytique animé par MM. Plichon et Gaboriaud, à Clermont-Ferrand en septembre 1974;

une journée de radiochimie analytique, organisée en octobre à Lyon par le groupe spécialisé correspondant animé par MM. Albert et Laverlochère, et par la Section locale de la Société et M. Tousse;

deux journées sur la chromatographie en phase liquide, organisées à Paris en avril dernier par le Groupe de chromatographie animé par M. Munier. Trois thèmes furent évoqués à cette réunion, qui reçut 200 participants environ et remporta un vif succès: la chromatographie et l'analyse fonctionnelle, la chromatographie à haute performance (sous pression), et la chromatographie

d'affinité. Outre 3 conférences et 16 communications, une exposition d'appareils et de produits pour chromatographie eut lieu simultanément.

À côté de ces activités propres, la Division et ses groupes de travail ont encore participé à plusieurs autres réunions en collaboration avec diverses Sociétés ou Associations savantes:

à une table ronde sur l'enseignement des méthodes physiques d'analyse, tenue en décembre à Paris dans le cadre du Congrès du Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques (G.A.M.S.);

aux Journées d'électrochimie tenues en avril à Rouen, organisées comme chaque année en commun avec la Section d'électrochimie de la Société des Électriciens et Électroniciens (S.E.E.) et la Section Française de la Société Internationale d'Électrochimie (S.I.E.);

aux Journées d'Odeillo, en avril, organisées avec la Société des Hautes Températures et des Réfractaires et le Laboratoire des

ultra-réfractaires du C.N.R.S., sur le thème: *Étude des propriétés physicochimiques des solides et des milieux fondus à haute température (> 1 400 °C);*

enfin, aux Journées de calorimétrie et d'analyse thermique, organisées à Grenoble, la semaine dernière, avec l'Association Française de Calorimétrie et d'Analyse Thermique (A.F.C.A.T.) et la Société Française des Thermiciens (S.F.T.). Le Groupe de thermodynamique expérimentale de la Division, animé par MM. Cléchet et Tachoire, a activement pris part à ces deux manifestations. La Division a également accordé, comme chaque année, son patronage aux Journées « Actualités de chimie analytique », avec la participation de son Groupe d'analyse organique animé par M. Guernet.

Sur le plan international, la Division a participé aux cérémonies organisées pour le centenaire de la Royal Chemical Society et à la « Working Party in Analytical Chemistry », chargée de l'organisation du Congrès International « Euro-analysis III »

de la Fédération Européenne des Sociétés Chimiques, congrès qui se tiendra à Budapest en août prochain.

Pour l'année à venir, plusieurs nouvelles réunions sur des sujets d'actualité sont déjà prévues et en cours d'organisation, notamment une sur le thème *Applications de la radiochimie à l'analyse médicale* qui est organisé à Clermont-Ferrand en octobre prochain, en marge d'un congrès médical, par M. Berger et le groupe animé par M. Albert. Par ailleurs, la Division a pris la décision de mettre sur pied au printemps 1976, à Paris, un colloque sur le thème *Application des méthodes de la chimie analytique générale à divers secteurs de la chimie*. Ce colloque est destiné à rendre un hommage particulier au Professeur Charlot, l'un des fondateurs de notre

Division, le choix du thème ayant été inspiré par son œuvre scientifique et ses enseignements.

Le programme des activités montre que la plupart des réunions de la Division sont tenues en province, avec le souci d'un renouvellement de l'auditoire et d'intéresser le plus de jeunes chimistes à ces activités. L'objectif essentiel de la Division est d'apporter, au moyen de ses activités, les informations d'actualité obtenues dans son domaine et susceptibles d'être exploitées par l'ensemble des chimistes (membres des autres Divisions) ou même en dehors de la chimie. Nous voudrions remercier, à ce propos, les animateurs des groupes de travail, que nous avons cités précédemment, pour leur dévouement à réaliser cette tâche.

En ce qui concerne, pour terminer, les deux prix de la Division, ils ont été attribués cette année : le premier prix à M. Tran Minh Duc, Maître-assistant à l'Université Claude-Bernard (Lyon), pour la valeur de ses travaux scientifiques dans les domaines de la chimie nucléaire et de la spectroscopie électronique ; le second prix, à M. Claude-Marcel Viel, Maître de recherches au C.N.R.S. (Thiais), pour un remarquable travail de recherche d'analyse organique concernant la réaction de Dische et son utilisation pour le dosage de l'acide désoxyribonucléique. Nous sommes heureux, au nom de la Division, de féliciter les deux lauréats.

B. Trémillon, Président de la Division.  
Mme D. Bauer, Secrétaire de la Division.

## Compte rendu d'activité de la Division de chimie organique (mai 1974-mai 1975)

L'activité de la Division a été intense au cours de cette année. Elle s'est manifestée notamment à l'occasion de :

l'Assemblée Générale de Nancy (mai 1974), la « Journée Le Bel » (17 septembre 1974), les « Journées de chimie organique d'Orsay » (18-19 et 20 septembre 1974), la Journée parisienne de Printemps (13 mars 1975),

et dans les Séminaires mensuels organisés à Paris et dans nombre de Sections locales de la Société.

La vitalité de divers Groupes qui se réclament de la Division de chimie organique doit également être signalée : Groupe des glucides, Groupe de photochimie, Groupe d'étude de chimie organométallique et Groupe de chimie hétérocyclique, ce dernier récemment constitué.

L'Assemblée Générale de Nancy, où la participation des organiciens fut importante, s'est tenue les 29, 30 et 31 mai 1974. Le conférencier de la Division était le Professeur J. P. Collmann, de l'Université de Stanford, et l'un des conférenciers pléniers était un organicien des plus éminents, le Professeur E. O. Fischer, de l'Université de Munich, Prix Nobel.

Septembre 1974 a vu d'abord, le 17, la commémoration à la Maison de la Chimie, du centenaire de la théorie du carbone tétraédrique et notamment de l'apport de Le Bel à la naissance de cette théorie. A cette occasion ont été données trois conférences, par les professeurs A. Horeau, L. Velluz et E. Eliel :

Septembre 1974 a vu aussi, les 18-19 et 20, les « Journées de chimie organique d'Orsay ». Elles ont rassemblé environ 800 participants, chiffre encore jamais atteint jusque-là.

Six conférences générales ont été prononcées, par MM. B. Belleau (McGill University), G. Cauquis (C.E.N. Grenoble), J. K. Kochi (Indiana University), G. Nominé (Société Roussel-Uclaf), G. Quinkert (Université de Francfort-sur-le-Main) et G. Stork (Columbia University).

120 communications y furent présentées, groupées en thèmes divers couvrant l'ensemble de la chimie organique et les disciplines à sa frontière. Certaines de ces communications, plus longues, ont été regroupées en deux symposiums, qui ont permis des échanges et des discussions approfondies

dans deux domaines, celui de la chimie organique biologique et celui des radicaux libres. Le succès remporté par ce type d'exposés devrait conduire à son développement dans les années à venir.

Concernant d'ailleurs les prochaines Journées de chimie organique d'Orsay, qui auront lieu les 17-18 et 19 septembre 1975, je suis en mesure d'en préciser aujourd'hui la structure, qui n'est pas à proprement parler nouvelle, mais qui veut tenir compte des problèmes posés par l'énorme succès que rencontre cette manifestation essentielle de la Division, qu'il faut maintenir coûte que coûte, malgré une conjoncture défavorable.

Les conférences seront plus nombreuses, treize cette année, prononcées par d'éminentes personnalités françaises et étrangères, à savoir cinq conférences générales et huit données dans le cadre de deux symposiums, l'un sur l'utilisation des polymères insolubles comme support en synthèse organique, l'autre sur le transfert de phase en synthèse organique aussi.

Toutes les communications seront faites « par affiches », dans une seule et unique grande salle, en quatre ou cinq séances. Il est difficile d'en prévoir maintenant le nombre, vu la nouveauté du système et les hésitations que pourraient rencontrer certains organiciens devant des communications de ce type. A mon sens, une telle technique qui, certes, présente des inconvénients, devrait multiplier les contacts, les discussions et les échanges.

Il est prévu une demi-journée libre pour les réunions de groupes, les discussions variées, les éventuels exposés parachimiques ; à ce sujet, je signale que ces Journées d'Orsay constituent une remarquable tribune pour ceux qui ont à transmettre des informations dans les divers domaines : administratif (E.S., C.N.R.S., D.G.R.S.T., etc.), pédagogique, industriel, documentaire, etc.

Enfin, pour la première fois, une contribution financière sera demandée à chaque participant ; c'est à la suite d'une enquête détaillée, menée auprès d'une cinquantaine de représentants de la chimie organique française et parfaitement concluante, que je me suis décidé à proposer cette mesure au Président de la Société.

La Journée parisienne de Printemps a

rassemblé, le 13 mars 1975, nombre d'organiciens parisiens et provinciaux autour de quatre conférenciers : les professeurs G. D. Mateescu (Case Western Reserve University), A. Rassat (C.E.N. Grenoble), D. Seebach (Université de Giessen) et H. G. Viehe (Université de Louvain). Il se révèle de plus en plus que la formule de la Journée de Printemps, limitée à des conférences générales, est une formule très heureuse.

Il faut signaler aussi les séances mensuelles d'une demi-journée, comportant essentiellement deux conférences, qui remplacent avantageusement à Paris (à l'E.N.S.C.P.) les réunions anciennes de la Section parisienne ; elles ont été maintenues grâce aux efforts du Professeur M. Julia. C'est ainsi qu'entre novembre 1974 et avril 1975 ont été entendus : Mmes J. Seyden-Penne et P. Viout, et MM. Nguyen Trong Anh, G. Bram, D. Mansuy, M. Karplus, O. Agami, J. C. Jacquesy, H. Kwart et W. D. Closson. Il est très souhaitable que cette activité intéressante se poursuive l'an prochain et j'espère que nombreuses seront encore, pour cela, les bonnes volontés.

Voici donc, Mesdames, Mesdemoiselles et Messieurs, un aperçu de l'activité de la Division de chimie organique au cours de l'année écoulée. La conduite de cette activité a été essentiellement l'œuvre de mon prédécesseur à la présidence de la Division, le Professeur J. Rigaudy et de ses deux secrétaires, actifs et dévoués, MM. Depezay et Maumy. Les deux secrétaires qui m'assistent dans ma tâche sont MM. Leyendecker et Maumy ; s'est joint à eux, notamment pour l'organisation des lourdes Journées d'Orsay, M. Huet. Je salue leur dévouement, leur efficacité, leur gentillesse, et je veux ici les remercier de tout cœur.

Le premier prix de la Division est décerné à M. G. Linstrumelle, Chargé de recherches (E.N.S., Paris) pour ses travaux de synthèse organique et le second prix à M. M. G. Jaouen, Chargé de recherches (C.N.R.S., Rennes) et C. Moise, Maître-assistant (Faculté des Sciences, Dijon) pour leurs recherches en chimie organométallique.

J. M. Conia, Président de la Division.

## Compte rendu d'activité de la Division de chimie physique et minérale (mai 1974-mai 1975)

Pour la Division de chimie physique et minérale, l'année 1974 s'est achevée sur un grand succès : les Journées de l'état solide du mois d'octobre. Ces deux journées ont groupées 150 participants ; plus

de 50 communications furent présentées. Il s'agissait en fait, d'un véritable bilan de la chimie du solide en France au cours des dernières années. L'impression dominante est l'extraordinaire approfondissement

dans l'analyse de la structure au niveau du polyèdre de coordination et de la liaison. Par la qualité et l'importance des communications, ces journées ont eu la dimension d'un véritable colloque international.

Quelle sera la ligne directrice de la Division pour le futur immédiat? Elle devra se fonder sur deux notions essentielles :

a) Le réalisme.

Il serait parfaitement vain de nier la coupure de la chimie minérale en chimie moléculaire ou de coordination et chimie du solide. Répéter depuis des décennies qu'il n'existe pas de séparation entre chimie minérale et chimie organique n'a pas fait avancer d'un pouce le rapprochement des deux disciplines. Les interlocuteurs naturels des chimistes du solide ne sont pas les organiciens. Ce sont les physiciens du solide et les cristallographes. Chimistes des molécules et chimistes du solide doivent donc avoir leurs réunions propres. Bien entendu les réunions très étroitement spécialisées ont perdu de leur importance par suite de l'heureux développement des échanges entre laboratoires. Les spécialistes se connaissent, ont discuté à fond leurs problèmes et la Division a mieux à faire qu'à servir de scène pour une pièce longuement répétée. Au contraire, les réunions plus larges du type des Journées de l'état solide 1974 apparaissent extrêmement fructueuses. C'est dans cet esprit que pour l'avenir

immédiat la Division envisage les 25 et 26 novembre deux Journées de chimie de coordination. Au cours de ces journées les mineralistes lauréats de la Société Chimique viendront exposer et discuter leurs travaux. Cette année, en effet la Société Chimique a manifesté son intérêt pour l'effort et le succès de la chimie de coordination en France en attribuant ses distinctions d'une part à MM. Labarre et Leibovici, lauréats du Prix Pierre Süe pour leurs travaux sur l'analyse conformationnelle à l'aide des méthodes de la chimie quantique; d'autre part à MM. Nguyen Qui Dao et Braunstein, lauréats ex-aequo des deux prix de la Division de chimie physique et minérale.

b) Le rôle prospectif.

Les Divisions de la Société Chimique ne sont pas de simples chambres d'enregistrement des résultats obtenus par les chercheurs. Elles peuvent aussi jouer un rôle dans l'évolution des disciplines et, en tout cas, dans leur rapprochement. Déjà des signes d'une meilleure compréhension apparaissent entre les chimistes de coordination et les chimistes du solide dont la principale

préoccupation n'est plus seulement l'ordre à grande distance. La Division se doit de susciter ces rapprochements en réunissant chimistes de coordination et chimistes du solide auteurs de thèmes bien définis. La journée prévue le 19 juin sera centrée sur les propriétés magnétiques des composés des éléments de transition. Quelques collègues étrangers y participeront.

Mais, cette volonté d'ouverture ne doit pas se manifester uniquement à l'intérieur de la chimie. La journée d'étude que nous prévoyons en décembre, réunira autour d'une éminente personnalité étrangère, la Société Chimique, la Société de Chimie Physique et la Société des Hautes Températures sur le thème : *Structure des liquides*. Telles sont les activités de la Division prévues pour la fin de l'année 1975.

Elles s'inspirent donc d'une part d'un souci d'efficacité à court terme, d'autre part d'une volonté de décloisonnement, non seulement entre les différentes tendances de la chimie, mais également entre la chimie et toutes les autres disciplines.

R. Collongues, Président de la Division.

## Compte rendu d'activité de la Division de l'enseignement de la chimie (mai 1974-mai 1975)

Sur le plan national les diverses actions de la Division ont essentiellement convergé vers l'étude de l'enseignement de la chimie dans les D.U.E.G.S. C'est à l'Assemblée de Nancy que cette orientation a été décidée. Une enquête, lancée en juin 1974 auprès de tous les centres scientifiques, a permis de réunir une masse de documents appréciable sur les conditions et les programmes d'enseignement des deux années de 1<sup>er</sup> cycle. Parallèlement un groupe de travail a décidé d'expérimenter assez largement un test de connaissance en chimie sur les étudiants entrant à l'université.

C'est à la 14<sup>e</sup> rencontre des enseignants de chimie du 1<sup>er</sup> cycle de Perpignan (23-26 mars 1975) patronnée par la Société Chimique de France, que le bilan de ces deux actions a été dressé, l'un par Bercot (Perpignan), l'autre par Chastrette (Lyon). Vous en trouverez les textes dans les prochains numéros de *L'actualité chimique*. Les conclusions de cette rencontre qui, par ailleurs, a permis d'aborder les autres aspects pédagogiques spécifiques à l'enseignement supérieur du 1<sup>er</sup> cycle, sont actuellement sous presse à *L'actualité chimique*. Enfin, sous l'égide de la Société Chimique de France, Guérin (Poitiers) a entrepris de constituer une « banque d'informations » sur l'enseignement expérimental de la chimie. Cet important travail permettra de dégager la nature de cet enseignement et donnera la possibilité à tout enseignant d'obtenir rapidement une documentation d'ensemble.

Pour ce qui concerne les actions déjà engagées l'an dernier (Commission Lagarrigue, rapprochement avec l'U.D.P., la S.F.P. et le G.A.M.S.), elles se poursuivent normalement.

L'action de la Division au plan européen s'est intensifiée au cours de cette année. Latreille (Lyon) a participé aux réunions de Francfort, Dubrovnik et Vienne de la « Commission de travail de l'enseignement » des Sociétés chimiques européennes qui fonctionne en liaison avec le Comité de l'Enseignement de l'I.U.P.A.C. De nombreux documents ont été fournis à Frazer qui dirige les travaux de présentation harmonisée des activités européennes en matière d'ensei-

gnement de la chimie. Comme prévu, c'est à Madrid, en septembre 1975, que sera adoptée la version définitive du projet actuel.

Au sein du « Comité de la Chimie pour la Communauté Européenne » devenu expert auprès de Bruxelles, ce sont les équivalences des qualifications qui passent par celles des diplômes qui ont été discutées. La Société Chimique de France y a toujours été présente, notamment avec M. Ansart (Paris, Président de l'Association des Écoles Nationales Supérieures de Chimie). Un accord a été trouvé pour ce qui concerne les chimistes de la catégorie A (Bac + 4). Voilà, très rapidement brossées, les activités de la Division. Des compléments d'information pourront être donnés cet après-midi lors de la table ronde concernant bilan et perspective de la Division.

Pour conclure, je voudrais remercier ici tous les collègues que je n'ai pas nommés mais dont les suggestions m'ont été précieuses et grâce auxquels l'activité de la Division peut se poursuivre.

### Prix de la Division 1975

#### 1<sup>er</sup> prix :

Le premier prix a été attribué à M. H. Latreille (Ingénieur E.S.C.I.L., Docteur ès-Sciences, 1968) qui est Maître-assistant à l'I.N.S.A. de Villeurbanne et travaille pour ce qui concerne la recherche à l'Institut de Catalyse en collaboration avec le Professeur Claudel. M. Latreille est connu pour sa conception de l'enseignement expérimental de la chimie qu'il a su harmonieusement articuler avec l'enseignement théorique et porter au niveau d'une initiation à la méthode scientifique expérimentale. Il a intégré dans son enseignement les problèmes d'actualité (énergie, pollution, etc...), de plus, il montre aux étudiants, en organisant de nombreuses visites d'usines ou de complexes scientifiques, comment ces derniers sont résolus et s'intègrent dans la société contemporaine. Pour réussir M. Latreille a su dégager une stratégie qui passe par la définition précise des objectifs, l'évaluation des

connaissances, leur contrôle et celle de l'efficacité pédagogique. Il connaît parfaitement ces aspects de l'enseignement.

Sa réalisation extra-universitaire la plus marquante est la création d'une bibliothèque pédagogique, largement ouverte aux expériences pédagogiques du renouveau de l'enseignement de la chimie qui a eu lieu aux U.S.A. ou en Angleterre.

Enfin, M. Latreille a effectué trois voyages d'études pédagogiques aux U.S.A., donné de nombreuses conférences dans diverses universités et publié quelques articles concernant la pédagogie de l'enseignement de la chimie. Sa connaissance approfondie des problèmes de l'enseignement nous a conduits à lui confier la représentation de la Société Chimique de France à la « Working party of Chemical Education » de la F.E.S.C. Sur ce plan, il collabore efficacement.

#### 2<sup>e</sup> prix :

Le deuxième prix a été attribué à Mme Renault (E.N.S. de Fontenay, 1958, Agrégée de S.P. en 1962) actuellement professeur au Lycée Camille-Guérin de Poitiers.

Ce ne sont pas seulement les qualités de pédagogue confirmées de Mme Renault qui ont poussé le Jury à retenir sa candidature, mais ses activités extra-professionnelles. Mme Renault se tient au courant des découvertes récentes en chimie et de l'évolution des concepts en suivant les cycles d'actualisation de l'Université de Poitiers. Elle a participé elle-même à la diffusion des connaissances en organisant des cycles de conférences itinérantes dans son académie pour ses collègues, en animant des stages d'initiation aux techniques audio-visuelles et en élaborant des séquences de diapositives pour l'enseignement des points particuliers. Elle fréquente assidûment les groupes de travail de l'I.P.E.S. de Poitiers.

En définitive, Mme Renault a su établir et conserver une bonne liaison avec l'enseignement supérieur, maintenir sa propre formation et assurer celle de ses collègues.

R. Guillaumont, Président de la Division.  
G. Soussan, Secrétaire de la Division.

## Allocution du Président à l'Hôtel-de-Ville de Caen \*

Monsieur le Sénateur-Maire,  
C'est un devoir, mais aussi un honneur et un grand plaisir pour moi que de remercier la ville de Caen de l'accueil si cordial qu'elle nous a réservé.

Nous avons coutume de tenir chaque année notre Assemblée Générale, ce que nous pourrions appeler aussi bien notre Congrès dans une capitale régionale. Trois jours durant, nous y mettons en commun les résultats de nos recherches, et nous écoutons des exposés généraux concernant quelques grandes questions qu'intéressent les disciplines chimiques.

Mais c'est aussi l'occasion, pour beaucoup d'entre nous, de faire, ou de renouer, connaissance avec une grande ville de France. De ce point de vue, M. le Doyen

Noël Lozac'h, mon éminent collègue et ami qui anime avec tant de compétence et de dévouement notre Section locale de Caen, nous avait déjà vanté la beauté de votre ville reconstruite. Mais je dois dire que nous avons été émerveillés, en venant sur place, par l'harmonie qui se remarque entre les anciens monuments de Caen, heureusement préservés, et les nouvelles constructions qui les entourent. Il y a trente ans, les vénérables églises de Caen se dressaient dans un désert de ruines et de terrains vagues; aujourd'hui, elles sont au centre de quartiers animés où les maisons construites après 1950 s'allient admirablement à la noblesse de ces édifices religieux bâtis entre le XII<sup>e</sup> et le XVI<sup>e</sup> siècle.

Mais surtout, nous avons été saisis par la pureté de style et la grandeur de cette Abbaye-aux-Hommes devenue votre Hôtel de Ville depuis 1964. La décision prise alors d'affecter ce grandiose ensemble du

XVIII<sup>e</sup> siècle à l'usage de Maison Commune était seule de nature à permettre les immenses travaux de restauration et d'aménagement qui s'imposaient. Grâce à la volonté persévérante et au goût éclairé que vous avez montrés, à la suite de votre éminent prédécesseur M. le Ministre Jean-Marie Louvel, cette magnifique Abbaye a retrouvé toutes ses proportions et ses volumes intérieurs, et sa splendide austérité s'accorde particulièrement bien à sa destination actuelle de lieu de rencontre et d'accueil.

Cet Hôtel de Ville est assurément un des plus beaux de notre pays et sans doute la plus belle des Abbayes de la province normande.

C'est donc en gage de reconnaissance pour votre accueil et aussi en témoignage d'admiration pour l'œuvre que vous avez accomplie, que j'ai l'honneur, M. le Sénateur-Maire de vous remettre la médaille de la Société Chimique de France.

\* Réception des congressistes par la Municipalité de Caen, le jeudi 29 mai 1975.

# 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.

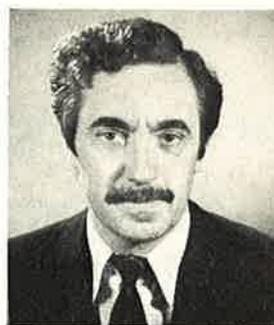
Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280-28 Paris), à l'ordre de la Société Chimique de France.

Il ne sera pas délivré de facture.

## Les processus de dégradation troposphérique de quelques hydrocarbures aliphatiques chlorés

par G. J. Martens \*

(Centre de Recherches Solvay, 1120 Bruxelles, Belgique)



*Différents mécanismes d'oxydation des hydrocarbures aliphatiques chlorés dans la basse troposphère sont discutés. Il apparaît qu'un mécanisme radicalaire initié par la photodissociation du chlore moléculaire présent dans l'air pourrait constituer un important processus de dégradation de ces dérivés dont la durée de vie dans la troposphère est relativement courte. Les produits d'oxydation disparaissent eux-mêmes successivement par hydrolyse et bio-oxydation pour donner CO<sub>2</sub> et Cl<sup>-</sup> qui constituent les produits finals de la dégradation.*

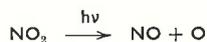
### Introduction

Il a été montré récemment (1) que des hydrocarbures aliphatiques chlorés comme C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> ou CCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> subissent dans l'air ambiant une photooxydation, induite par l'irradiation solaire, dont le temps de demi-réaction est de quelques semaines.

Les mécanismes d'oxydation photo-initiée des dérivés aliphatiques chlorés ont fait l'objet d'études récentes (2 à 8). Compte tenu de l'intérêt que peuvent présenter ces mécanismes pour décrire les phénomènes de photo-oxydation dans la basse troposphère, il nous a paru utile d'en discuter les modes d'initiation possibles et la validité dans les conditions existant dans l'air ambiant où le rapport molaire entre l'hydrocarbure aliphatique chloré et l'oxygène est compris entre 10<sup>-9</sup> et 10<sup>-8</sup> (1).

### I. Processus photochimiques primaires dans l'air troposphérique

Il est généralement admis (9) que la dissociation de NO<sub>2</sub>



constitue le processus photochimique primaire le plus important dans l'air urbain pollué. Il a d'autre part été montré qu'une autre substance susceptible d'absorber fortement certaines longueurs d'ondes du spectre solaire, le chlore élémentaire, se trouve dans l'air urbain à des concentrations de l'ordre de 9 ng/l ( $\sim 1,3 \times 10^{-10}$  mol/l) (10). Des teneurs encore beaucoup plus élevées ont été mesurées dans des zones urbaines (11) ou industrielles (12) aux États-Unis.

A partir de l'irradiance actinique moyenne dans la basse troposphère (réf. 9, p. 29) et du spectre d'absorption du chlore gazeux (13), on calcule que la vitesse de formation des atomes Cl<sup>•</sup> par photolyse

\* Adresse actuelle : Solvay et Cie, Service des Recherches, 5790 Jemeppe/s/Sambre, Belgique.

de chlore élémentaire à la concentration donnée ci-dessus et pour un angle de zénith de 40° atteindrait  $5,3 \times 10^{-13}$  mol/l.s soit environ 4,7 pphm.hr<sup>-1</sup> \* à comparer à la vitesse d'environ 20 pphm.hr<sup>-1</sup> pour la photolyse de NO<sub>2</sub> (réf. 9, p. 103). Dans ces conditions, les atomes Cl<sup>•</sup> pourraient être, avec O et NO, les principaux produits des processus photochimiques primaires dans l'atmosphère urbaine. Nous verrons ci-dessous qu'ils réagissent plus rapidement que O et NO avec les hydrocarbures aliphatiques, chlorés ou non et qu'ils pourraient dès lors constituer la principale source de radicaux alkyles ou chloroalkyles dans la basse troposphère. Le tableau 1 ci-dessous donne les concentrations des principaux constituants et de quelques polluants de l'air avec lesquels les produits des processus photochimiques primaires sont susceptibles de réagir (réf. 9, p. 151).

Tableau 1.

Concentrations de molécules dans l'air.

Composé	Concentration		
	mol/l	pphm	ng/l
O <sub>2</sub>	$8,2 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^7$	$2,6 \times 10^8$
O <sub>3</sub>	$2,0 \times 10^{-8}$	50	$10^9$
N <sub>2</sub>	$3,3 \times 10^{-2}$	$8 \times 10^7$	$9,2 \times 10^8$
NO	$4,1 \times 10^{-9}$	10	120
NO <sub>2</sub>	$4,1 \times 10^{-9}$	10	190
CH <sub>4</sub>	$10^{-7}$	250	1 600
Autres paraffines	$10^{-8}$	25	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$2 \times 10^{-8}$	50	600
Autres oléfines	$10^{-8}$	25	—
CO	$4 \times 10^{-7}$	$10^3$	$10^4$
CHCl <sub>3</sub>	$2 \times 10^{-11}$	$4 \times 10^{-2}$	2 (a)
1,1,1-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	$10^{-11}$	$2 \times 10^{-2}$	1 (a)
C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	$4 \times 10^{-11}$	$9 \times 10^{-2}$	5 (a)
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	$2 \times 10^{-11}$	$4 \times 10^{-2}$	3 (a)

(a) Valeurs déterminées dans ce travail suivant la méthode décrite dans réf. (14).

\* 1 pphm =  $10^{-8}$  vol/vol  $\approx 4,09 \times 10^{-10}$  mol/l.

Tableau 2.

Réactions de l'atome de chlore avec différents constituants de l'air pollué.

Réaction	k (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ou l <sup>2</sup> .mol <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	k <sub>25 °C</sub>	Réf.	Vitesses à 25 °C		Vitesses relatives
				mol.l <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	pphm.hr <sup>-1</sup>	
Cl + O <sub>2</sub> + M → ClO <sub>2</sub> + M (a)	$6,1 \times 10^8$	$6,1 \times 10^8$	(15)	$0,8 \times 10^{-10}$	700	30 000
Cl + O <sub>3</sub> + M → ClOOO + M	$5,4 \times 10^4$	$5,4 \times 10^4$	(16)	$2 \times 10^{-20}$	$1,5 \times 10^{-7}$	$6 \times 10^{-6}$
Cl + NO + M → NOCl + M	$3,9 \times 10^{10}$	$3,9 \times 10^{10}$	(17)	$2,6 \times 10^{-15}$	$2,5 \times 10^{-2}$	1
Cl + CO → COCl (b)	$6,3 \times 10^8$	$6,3 \times 10^8$	(18)	$10^{-13}$	1	35
Cl + CH <sub>4</sub> → CH <sub>3</sub> + HCl	$5 \times 10^{10} \exp(-3 900/RT)$ (e)	$6,9 \times 10^7$	(19)	$2,8 \times 10^{-15}$	$2,5 \times 10^{-3}$	1
Cl + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + HCl (c)	$10^{11} \exp(-1 000/RT)$	$1,8 \times 10^{10}$	(19)	$7 \times 10^{-14}$	0,6	25
Cl + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	$4 \times 10^{10}$	$4 \times 10^{10}$	(20)	$3 \times 10^{-13}$	2,5	110
Cl + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Cl (d)	$1,8 \times 10^{10}$	$1,8 \times 10^{10}$	(21)	$7 \times 10^{-14}$	0,6	25
Cl + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> → CHCl <sub>2</sub> + HCl	$2,7 \times 10^{10} \exp(-3 000/RT)$	$1,7 \times 10^8$	(22)	—	—	—
Cl + CHCl <sub>3</sub> → CCl <sub>3</sub> + HCl	$6,9 \times 10^8 \exp(-3 350/RT)$	$2,4 \times 10^7$	(22)	$2 \times 10^{-19}$	$2 \times 10^{-6}$	$7 \times 10^{-5}$
Cl + CCl <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> → CCl <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> + HCl	$2,5 \times 10^9 \exp(-3 600/RT)$	$5,7 \times 10^6$	(23)	$2 \times 10^{-20}$	$2 \times 10^{-7}$	$8 \times 10^{-6}$
Cl + C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> → C <sub>2</sub> HCl <sub>4</sub>	$2,7 \times 10^{10}$	$2,7 \times 10^{10}$	(24)	$4 \times 10^{-16}$	$3,5 \times 10^{-3}$	0,15
Cl + C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> → C <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	$1,9 \times 10^{10}$	$1,9 \times 10^{10}$	(24, 25)	$1,5 \times 10^{-16}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-2}$

(a) La réaction du chlore avec l'oxygène est réversible avec une constante d'équilibre  $K_{298} = [\text{ClO}_2]/[\text{Cl}][\text{O}_2] \approx 0,089 \text{ atm}^{-1}$  (26). L'équilibre est dès lors atteint après une transformation d'environ 2% du Cl<sup>•</sup> en ClO<sub>2</sub>.

(b) Dans les conditions atmosphériques, on peut calculer à partir de la constante d'équilibre (18) que cette réaction est largement déplacée vers la gauche.

(c) La concentration de l'éthane a été prise égale à celle des paraffines > C<sub>1</sub>, les constantes cinétiques d'ablation d'hydrogène variant peu à partir du C<sub>2</sub> (27).

(d) De façon analogue, la constante cinétique d'addition au propylène a été choisie comme représentative des oléfines > C<sub>2</sub>.

(e) R en cal.mol<sup>-1</sup>.deg<sup>-1</sup> dans tout l'article.

## II. Réactions de l'atome de chlore dans l'atmosphère

Le tableau 2 donne les principales réactions de l'atome de chlore avec les constituants de l'air et avec quelques hydrocarbures aliphatiques, chlorés ou non, présents dans la troposphère. Les vitesses figurant dans le tableau ont été calculées à partir des concentrations données au tableau 1 et de la concentration stationnaire des atomes Cl estimée suivant la méthode décrite plus bas.

La concentration stationnaire des atomes Cl<sup>•</sup> dans la troposphère peut être calculée en égalant :

— leur vitesse de formation supposée essentiellement due à la photolyse du chlore moléculaire :

$$r_f = 2 \times 2,303 \cdot [\text{Cl}_2] \cdot \sum \epsilon_\lambda \quad \text{[II]}$$

où

[Cl<sub>2</sub>] est la concentration du chlore élémentaire, mol.l<sup>-1</sup>,  
l le chemin optique = 1 pour un volume unitaire (1 dm pour 1 l),  
ε<sub>λ</sub> est le coefficient d'extinction décimal molaire moyen aux longueurs d'ondes comprises entre λ - 50 et λ + 50 Å, en l.dm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>,  
J<sub>λ</sub> est l'irradiance dans la basse troposphère aux longueurs d'ondes comprises entre λ - 50 et λ + 50 Å, en Einstein.dm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.(100 Å)<sup>-1</sup> rapportée à un chemin optique unitaire (dm<sup>-1</sup>), pour un angle de zénith de 40°.

— leur vitesse de disparition dans les principales réactions données au tableau 2, soit essentiellement avec les paraffines et les oléfines

$$r_d = [\text{Cl}^\bullet] \{ 1,8 \times 10^{10} [\text{Paraffines}] + 4 \times 10^{10} [\text{C}_2\text{H}_4] + 1,8 \times 10^{10} [\text{Oléfines}] \} \approx 1 200 [\text{Cl}^\bullet] \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1} \quad \text{[III]}$$

De  $r_f = 5,3 \times 10^{-13}$  mol.l<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> en atmosphère urbaine, on tire dès lors

$$[\text{Cl}^\bullet] \approx 4 \times 10^{-16} \text{ mol.l}^{-1}$$

Des valeurs de Georgii (10), on tirerait de façon similaire

$$[\text{Cl}^\bullet] \approx 1,5 \times 10^{-17} \text{ mol.l}^{-1} \text{ dans les Alpes}$$

$$[\text{Cl}^\bullet] \approx 0,9 \times 10^{-16} \text{ mol.l}^{-1} \text{ dans l'air marin}$$

Les valeurs des vitesses données au tableau 2 sont calculées avec la concentration [Cl<sup>•</sup>] en milieu urbain \*. Il apparaît que le chlore atomique pourrait être un des principaux sinon le principal initiateur de réactions radicalaires des dérivés halogénés dans l'atmosphère comme le montrent les rapports de vitesses des atomes Cl et O donnés au tableau 4.

\* On notera qu'en utilisant un modèle totalement différent dans lequel le chlore atmosphérique se trouve essentiellement sous forme de HCl, S. C. Wofsy et M. B. Mc Elroy (*Can. J. Chem.*, 1974, 52, 1582) calculent une concentration en Cl<sup>•</sup> dans la troposphère du même ordre de grandeur que celle utilisée ici.

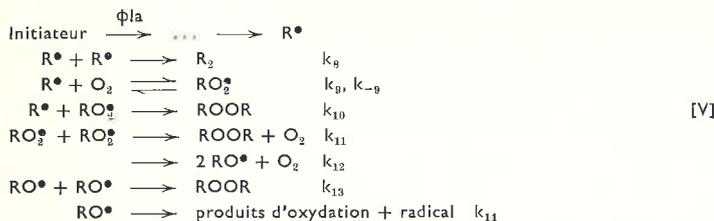
### III. Le mécanisme d'oxydation radicalaire des hydrocarbures aliphatiques chlorés

Les radicaux alkyles et halogénoalkyles formés dans les réactions rassemblées au tableau 2 réagissent rapidement avec l'oxygène moléculaire suivant une réaction réversible



avec des constantes cinétiques  $k_9$  de l'ordre de  $10^8$  à  $10^9$   $\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (2, 3, 28 et 29).

A des pressions partielles supérieures à quelques torr, il semble bien établi que les hydrocarbures aliphatiques chlorés s'oxydent suivant le mécanisme proposé par Huybrechts et coll. (2, 3, 4) et schématisé ci-dessous :



Le traitement habituel de l'état stationnaire conduit à l'équation cinétique

$$r = -d[AHCl]/dt = \frac{2\phi I_a [O_2]}{\frac{k_9 k_{-9}}{k_{12} k_9^2 [O_2]} + \frac{k_{10} k_{-9}}{k_9 k_{12}} + \frac{k_{11} [O_2]}{k_{12}}} \quad [VI]$$

où

AHCl symbolise le dérivé chloré soumis à l'oxydation,  $I_a$  symbolise l'intensité lumineuse absorbée,  $\text{Einstein l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Dans le cas de l'oxydation photosensibilisée par le chlore, le rendement quantique primaire  $\phi$  de l'étape d'initiation vaut 1.

Pour des pressions d'oxygène voisines de celles régnant dans la troposphère, on peut montrer, à partir des constantes cinétiques déterminées par Huybrechts et coll. (2, 3, 4), que l'équation VI se réduit à la forme plus simple

$$r = 2\phi I_a k_{12}/k_{11} \quad [VIa]$$

Il a été montré que ce mécanisme est valable également dans le cas de la photo-oxydation non sensibilisée du trichloréthylène dans l'air (30) et dans la phase liquide (31), ainsi que dans les photooxydations du perchloréthylène sensibilisées par  $O(^3P)$  (8) et  $Hg\ 6(^3P)$  (7). La nature des produits formés lors de l'oxydation radicalaire dépend essentiellement de la liaison rompue dans l'étape  $k_{14}$ . Ainsi, lors de l'oxydation du trichloréthylène, la rupture d'une liaison C—Cl du radical  $C_2HCl_3O$  donne naissance au principal produit d'oxydation en phase gazeuse, le chlorure de dichloracétyle. La présence de petites quantités de sous-produits tels  $CHCl_2$ ,  $CCl_4$ ,  $CO$  et  $COCl_2$  est elle-même expliquée par des dissociations monomoléculaires des deux radicaux  $C_2HCl_3O$  isomères possibles (2) :

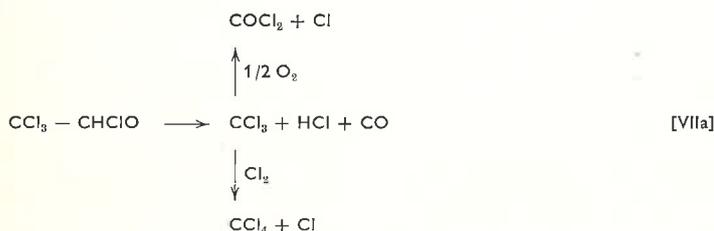
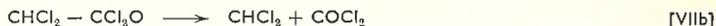


Tableau 3.

Propriétés thermochimiques des radicaux et molécules produits par oxydation du trichloréthylène et du perchloréthylène ( $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

R	$\Delta H_f(R)$	$\Delta H_f(RO_2)$	$\Delta H_f(RO)$	$D(R-O_2)$	$\Delta H_f(P)$ (a)	$\Delta H_f(P')$ (a)
$CHCl_2 - CCl_2^\bullet$	5,8	- 15,0	- 16,3	20,8	- 60,7	- 60,5
$CCl_3 - CCl_2^\bullet$	8,4	- 10,3	- 14,3	18,7	- 60,5	-

(a) P est le produit résultant de l'ablation de Cl au radical RO, P' le produit d'ablation de H.



L'oxydation du perchloréthylène et du pentachloréthane en chlorure de trichloracétyle (85 %) et phosgène (15 %) est expliquée par un mécanisme identique (3). Des résultats récents (6, 7, 8) montrent que le rapport  $CCl_3-COCl/COCl_2$  dans les produits d'oxydation du perchloréthylène est une fonction croissante de la température. A température ambiante, la valeur de ce rapport serait  $\sim 2,6$ .

La dissociation d'une liaison C—Cl des radicaux  $CHCl_2O$  et  $CCl_3O$  permet également d'expliquer la formation de CO et de  $COCl_2$  respectivement lors des photooxydations du chlorure de méthylène (32) et du chloroforme (33, 34) étudiées plus anciennement.

La possibilité d'une oxydation des hydrocarbures aliphatiques chlorés par un processus radicalaire en chaînes longues a été discutée en détails sur base de la thermochimie des radicaux RO (4). Il apparaît ainsi que la photooxydation des dérivés comme le 1,2-dichloréthane ou le 1,1,1-trichloréthane doit avoir un rendement quantique largement plus faible que celles du tri- ou du perchloréthylène par exemple en accord avec diverses observations expérimentales.

L'application du mécanisme de Huybrechts au cas des photooxydations atmosphériques des dérivés aliphatiques chlorés se heurte cependant à une objection majeure. Aux faibles concentrations auxquelles se trouvent dans l'atmosphère les hydrocarbures chlorés et par suite les radicaux qu'ils peuvent produire, des réactions bimoléculaires du type  $k_{10}$  à  $k_{13}$  sont peu plausibles.

On ne peut raisonnablement imaginer comme processus de disparition des radicaux  $RO_2$  qu'une dissociation monomoléculaire ou une réaction bimoléculaire avec l'oxygène.

Dans la gamme de température troposphérique, seules des réactions exothermiques ou thermiquement neutres ont des chances de se produire. Nous avons dès lors calculé les chaleurs de réactions plausibles à partir des propriétés thermochimiques (4) données au tableau 3. A partir de la chaleur de formation de l'ozone,  $\Delta H_{f298}(O_3) = 34,1 \text{ kcal/mol}$  (35), on calcule que la réaction

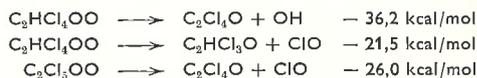


est endothermique de  $30,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  et donc peu vraisemblable. D'autres réactions bimoléculaires, avec les hydrocarbures contenus dans l'air



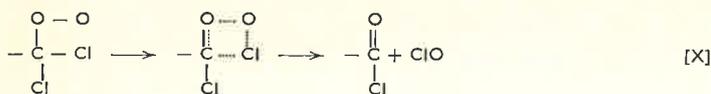
ont été discutées (36) et sont certainement très lentes surtout aux concentrations régnant dans l'atmosphère.

Par contre, les éliminations monomoléculaires de  $ClO^\bullet$  et de  $OH^\bullet$  sont des réactions exothermiques comme permettent de le calculer les valeurs données au tableau 3 et  $\Delta H_{f298}(ClO^\bullet) = 24,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  (34) et  $\Delta H_{f298}(OH^\bullet) = 9,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  (35) :



Ces réactions ont été négligées précédemment (28) en arguant du fait que le réarrangement des liaisons qu'elles impliquent pourrait nécessiter une énergie d'activation d'environ 20  $\text{kcal/mol}$ . Si c'est vraisemblablement le cas pour une élimination  $\alpha, \beta$  d'un radical OH,

une élimination  $\alpha,\alpha$  de ClO par une réaction à quatre centres :



#### IV. Réactions des hydrocarbures aliphatiques chlorés avec les atomes O(<sup>3</sup>P)

Nous avons vu plus haut que la photolyse de NO<sub>2</sub> en NO et atomes O(<sup>3</sup>P) constitue vraisemblablement le processus photochimique le plus abondant dans la troposphère. La concentration stationnaire des atomes O(<sup>3</sup>P) est estimée à environ  $8 \times 10^{-16}$  mol/l (1 à  $3 \times 10^{-6}$  pphm) (réf. 9, p. 151).

Les constantes cinétiques et les vitesses des réactions de ces atomes avec quelques hydrocarbures aliphatiques chlorés sont données au tableau 4 où figurent également les rapports de vitesse de ces dérivés avec Cl et O(<sup>3</sup>P) aux concentrations régnant dans l'air atmosphérique. Les vitesses ont été calculées à partir des concentrations données au tableau 1. ( $[\text{O}] \simeq 8 \times 10^{-16}$  mol.l<sup>-1</sup>). Les rapports des vitesses de réaction des différentes espèces respectivement avec les atomes Cl et O( $r_{\text{Cl}}/r_{\text{O}}$ ) montrent que, même aux plus faibles concentrations de Cl<sub>2</sub> trouvées par Georgii dans les Alpes (10), les réactions des atomes de chlore devraient constituer une des principales sources de radicaux chloroalkyles.

Les produits finals de réaction des atomes O avec les chlorométhanes (37, 38) ont été analysés quantitativement. Aux rapports CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/O > 1, le chlorure de méthylène se transforme essentiellement en CO (90 %) et COCl<sub>2</sub> (10 %) le chlore restant se retrouve sous forme de HCl (37). Les produits principaux de la réaction du chloroforme (38) sont CO, HCl, Cl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>. On trouve également COCl<sub>2</sub> et ClOH.

La nature des produits de réaction de O(<sup>3</sup>P) avec le perchloréthylène en présence ou non d'oxygène moléculaire a fait l'objet d'une étude approfondie (8).

En présence d'oxygène moléculaire, l'addition d'un atome d'oxygène au perchloréthylène initie une réaction en chaîne suivant le mécanisme de Huybrechts et dont les produits sont les mêmes et dans les mêmes proportions que lors d'une initiation de cette réaction par Cl• (6). Un mécanisme analogue se produit pour l'oxydation du trichloréthylène initiée par des atomes O(<sup>3</sup>P) (5). On se souviendra cependant que ce type de mécanisme ne peut opérer dans les conditions troposphériques.

pourrait cependant se produire avec une énergie d'activation plus faible. On ne possède pas actuellement de données expérimentales sur ces réactions qui nous paraissent les plus plausibles parmi celles que peuvent subir les radicaux peroxyalkyles chlorés.

On notera que l'élimination de ClO des radicaux peroxyalkyles chlorés conduit aux mêmes produits que ceux prévus à partir du mécanisme V.

Deux réactions ont été postulées pour expliquer l'addition de O(<sup>3</sup>P) au perchloréthylène (8) :



Aux pressions utilisées (~ 200-300 torr) la seconde de ces réactions représente environ 80 % du processus.

En fait, il est possible qu'une réaction unique donne naissance à un époxyde activé intermédiaire (40) :



susceptible de se décomposer en un carbène et un dérivé « stable » du type COXY ou de se désactiver pour donner naissance à l'époxyde lui-même ou à ses isomères (chlorure d'acide, chloroaldéhyde). On devrait dès lors observer un effet de pression totale sur la nature des produits, la désactivation étant favorisée aux hautes pressions.

L'absence d'époxyde parmi les produits d'addition de O(<sup>3</sup>P) à C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (8) doit vraisemblablement être attribuée à une isomérisation ou une polymérisation rapide de ce dérivé dans les conditions expérimentales utilisées.

En présence de larges excès d'oxygène moléculaire, le dichlorocarbène formé dans l'étape XIa disparaît vraisemblablement dans la réaction (8) :



Pour les autres chloroéthyléniques, on ne dispose que des renseignements qualitatifs (39) donnés dans le tableau 5.

Il est à noter que les expériences d'oxydation des chloroéthylènes par O(<sup>3</sup>P) de réf. (39) ont été effectuées à des pressions totales inférieures à 10 mmHg, ce qui peut expliquer l'abondance relative des produits de scission par rapport aux produits d'oxydation contenant deux atomes de carbone.

Tableau 4.

Réactions des atomes O(<sup>3</sup>P) avec les hydrocarbures aliphatiques chlorés.

Réaction	k (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	k <sub>25 °C</sub>	Réf.	Vitesse à 25 °C		r <sub>Cl</sub> /r <sub>O</sub>
				l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	pphm.hr <sup>-1</sup>	
O + CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> → OH + CHCl <sub>2</sub>	5,94 × 10 <sup>9</sup> exp (- 5 700/RT)	3,9 × 10 <sup>5</sup>	(37)	?	?	10 à 200
O + CHCl <sub>3</sub> → OH + CCl <sub>3</sub>	2,9 × 10 <sup>9</sup> exp (- 5 000/RT)	6,2 × 10 <sup>5</sup>	(38)	10 <sup>-20</sup>	9 × 10 <sup>-8</sup>	1 à 20
O + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl → { CHClO + CH <sub>2</sub> { CHCl + CH <sub>2</sub> O	5,22 × 10 <sup>8</sup> (à 307 °K)	5,2 × 10 <sup>8</sup>	(39, 40)	?	?	1 à 35
O + C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> → { CHClO + CCl <sub>2</sub> { COCl <sub>2</sub> + CHCl	6 × 10 <sup>7</sup> (à 298 °K)	6 × 10 <sup>7</sup>	(5)	2 × 10 <sup>-18</sup>	2 × 10 <sup>-5</sup>	8 à 200
O + C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> → { COCl <sub>2</sub> + CCl <sub>2</sub> { COCl <sub>2</sub> + CCl <sub>2</sub> { C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> O	1 × 10 <sup>8</sup> (à 307 °K)	10 <sup>8</sup> (a)	(39, 40)	1,6 × 10 <sup>-18</sup>	1,5 × 10 <sup>-5</sup>	4 à 100

(a) Une valeur un peu plus faible (5 × 10<sup>7</sup>) est calculée à partir des résultats de l'addition compétitive de O(<sup>3</sup>P) au mélange C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>/C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (8) et de la constante d'addition au C<sub>2</sub>F<sub>4</sub> (~ 5 × 10<sup>8</sup>) (41).

Tableau 5.

Chloroéthylène	Produits de réaction avec O( <sup>3</sup> P)						
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl	Cl <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	HCl	CH <sub>2</sub> O	1,1,2-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	1,1-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
1,1-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	HCl	CH <sub>2</sub> O CCl <sub>2</sub> O	1,1,1,2-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	1,2-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
1,2-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	HCl		1,1,2,2-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	HCl	CCl <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> HCl <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> O

## V. Oxydation suivant absorption de lumière par les hydrocarbures aliphatiques chlorés

Les dérivés aliphatiques chlorés n'absorbant que très faiblement la lumière de longueurs d'onde supérieures à 2 800 Å (30, 42) il ne semble pas, au premier abord qu'une photo-oxydation non sensibilisée puisse se produire dans la troposphère; cette possibilité existerait au contraire dans la haute atmosphère.

Les spectres d'absorption du trichloréthylène et du perchloréthylène au-delà de 2 600 Å ne sont cependant pas connus avec suffisamment de précision pour exclure ce type de réaction\*.

La photolyse du perchloréthylène (43) ou sa photolyse sensibilisée par Hg 6(3P) (7) consiste essentiellement en une rupture de la liaison C — Cl :



L'énergie de dissociation de cette liaison pouvant être estimée à 80 + 5 kcal/mol, l'absorption de lumière allant jusqu'à 3 600 ± 250 Å pourrait conduire à cette réaction.

\* Nous remercions le Dr Y. Correia (Rhône-Poulenc) pour avoir attiré notre attention sur ce point.

## VI. Réactions des hydrocarbures aliphatiques chlorés avec NO<sub>x</sub>

Compte tenu de leur endothermicité relativement faible, voisine de 15 à 20 kcal/mol (45), les réactions d'ablation d'hydrogène par NO<sub>2</sub>

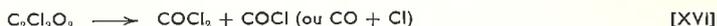


pourraient constituer une source de radicaux chloroalkyles au départ de paraffines chlorées. En admettant pour ces réactions un facteur de fréquence « normal » de 10<sup>11</sup> l.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> et une concentration

En présence d'oxygène moléculaire, les radicaux trichlorovinyles donnent naissance à un radical peroxydique par une réaction analogue à k<sub>9</sub> (voir mécanisme V) (7, 44) :



En absence de concentrations élevées d'autres molécules de (chloro)-oléfines la seule réaction plausible du radical C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>2</sub> est une dissociation (7) du type



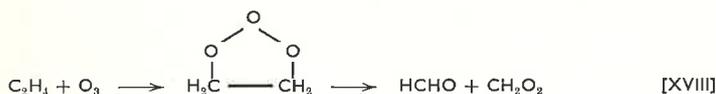
La photo-oxydation non sensibilisée mènerait donc essentiellement à la formation de phosgène et de monoxyde de carbone dans les conditions troposphériques; elle contribuerait également à accroître la concentration stationnaire des atomes Cl<sup>•</sup> dans l'air.

Des déterminations, actuellement en cours, des spectres d'absorption de C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> gazeux aux longueurs d'onde comprises entre 2 500 et 4 500 Å suggèrent cependant que ce processus serait peu important vis-à-vis d'une oxydation photosensibilisée, même si le rendement quantique de l'étape XIV était 1.

## VII. Réactions des hydrocarbures aliphatiques chlorés avec l'ozone

L'importance des réactions de l'ozone atmosphérique avec les hydrocarbures a été discutée en détails (9, 47); seules les réactions avec les oléfines sont suffisamment rapides pour présenter une certaine importance, les paraffines ne réagissent que très lentement. Le tableau 6 permet de comparer entre elles les vitesses d'ozonolyse des dérivés chlorés de l'éthylène en phase liquide (48) et en phase gazeuse (49, 50). Il apparaît que même si les réactions d'ozonolyse jouent un rôle dans l'oxydation troposphérique des oléfines, ce rôle est beaucoup plus douteux dans l'oxydation des chloroéthylènes et spécialement de ceux qui possèdent un groupement CCl<sub>2</sub>.

La réaction d'ozonolyse des oléfines suivant un mécanisme de Criegee (51) conduirait à une dissociation de l'oléfine en un aldéhyde et un zwitterion susceptible d'un réarrangement en acide :



Un mécanisme analogue a été postulé pour l'initiation de l'ozonolyse en chaîne du chlorure de vinylidène (50) :



et du perchloréthylène (6) :



Les réactions ultérieures du zwitterion, notamment en présence de larges excès d'oxygène moléculaire ne nous paraissent pas clairement établies; la réaction des chlorooléfines avec l'ozone devrait néanmoins conduire à une proportion nettement plus importante de produits de scission de la liaison C = C que lors d'une oxydation radicalaire initiée par Cl<sup>•</sup> ou O(3P), comme c'est le cas pour CCl<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>.

## VIII. Comparaison des mécanismes d'oxydation troposphérique des hydrocarbures aliphatiques chlorés

Le tableau 7 ci-dessous permet de comparer les vitesses de réactions de quelques hydrocarbures aliphatiques, chlorés ou non, avec les atomes de chlore, d'oxygène ou avec l'ozone. Dans les trois cas, la vitesse est donnée par une équation du type

$$r = k [\text{HC}][\text{X}] \quad [\text{XXI}]$$

où

[HC] est la concentration de l'hydrocarbure.

[X] est la concentration du réactif initiant l'oxydation.

Le tableau 7 donne les produits k [X] aux concentrations suivantes : [Cl] = 0,15 à 4 × 10<sup>-16</sup> mol.l<sup>-1</sup>; [O] = 4 à 12 × 10<sup>-16</sup> mol.l<sup>-1</sup> et [O<sub>3</sub>] = 2 × 10<sup>-8</sup> mol.l<sup>-1</sup>.

Le tableau 7 montre que si la concentration de chlore élémentaire de la troposphère atteint les valeurs déterminées par Georgii (10), les atomes de chlore pourraient constituer les principaux initiateurs

moyenne de NO<sub>2</sub> de 4 × 10<sup>-9</sup> mol.l<sup>-1</sup>, ces réactions demeureraient cependant moins importantes que les ablations d'hydrogène par un atome de chlore mais pourraient entrer en compétition avec les ablations d'hydrogène par l'atome O.

Les réactions d'ablation d'hydrogène ou de chlore par NO sont beaucoup trop endothermiques pour revêtir une importance quelconque dans l'atmosphère. Cette conclusion est d'ailleurs étayée par l'absence de réaction entre NO et CHCl<sub>3</sub> jusqu'à des températures de 272 °C (46)

Tableau 6.

Constantes cinétiques de réaction de l'ozone avec les chlorooléfines

Oléfine	k, l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	
	phase liquide (48)	phase gazeuse
CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub>	25 000	1 600 (a)
CHCl = CH <sub>2</sub>	1 180	(100) (b)
trans-CHCl = CHCl	591	(50)
cis-CHCl = CHCl	35,7	(5)
CCl <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub>	22,1	2,2 (c)
CCl <sub>2</sub> = CHCl	3,6	(0,5)
CCl <sub>2</sub> = CCl <sub>2</sub>	1,0	≤ 0,01 (d)
CH <sub>2</sub> = CH — CH <sub>3</sub>	80 000	
CH <sub>2</sub> = CH — CH <sub>2</sub> Cl	11 000	

(a) Réf. (49).

(b) Les valeurs ( ) sont estimées en admettant une décroissance semblable à celle de la phase liquide.

(c) Réf. (50).

(d) Réf. (6).

de l'oxydation troposphérique des paraffines chlorées ou non et des éthyléniques tri et tétrachlorés.

A la concentration de 2 × 10<sup>-8</sup> mol.l<sup>-1</sup>, l'ozone pourrait constituer le principal agent d'oxydation des oléfines et de leurs dérivés peu chlorés. Cette valeur de la concentration d'ozone paraît cependant élevée, surtout en milieu non urbain où des valeurs moyennes de 8 à 30 × 10<sup>-10</sup> mol.l<sup>-1</sup> ont été relevées récemment (52).

Compte tenu de l'irradiance journalière moyenne sous nos latitudes (~ 50° N) (réf. 9, p. 31), les valeurs des « pseudo constantes cinétiques d'ordre 1 » k' [Cl] calculées au tableau 7 pour une irradiance correspondant à un angle de zénith de 40° sont en bon accord avec les temps de demi-vie mesurés expérimentalement pour le tri- et le perchloréthylène soumis à l'irradiation solaire dans l'« air ordinaire » (1).

Le passage observé (1) d'un ordre réactionnel zéro à haute pression partielle d'hydrocarbure chloré à un ordre unitaire aux plus basses pressions correspond vraisemblablement au passage d'une zone où la concentration stationnaire des atomes de chlore dans le milieu est régie par l'oxydation du dérivé chloré lui-même (équation VIa) à une

Tableau 7.

Vitesses relatives de réactions des hydrocarbures avec Cl, O(<sup>3</sup>P) et O<sub>3</sub>

Hydrocarbure	$k'[\text{Cl}^\bullet], \text{s}^{-1}$	$k''[\text{O}], \text{s}^{-1}$	$k'''[\text{O}_3], \text{s}^{-1}$
CH <sub>4</sub> .....	10 <sup>-9</sup> à 3 × 10 <sup>-8</sup>	4 × 10 <sup>-12</sup> à 10 <sup>-11</sup> (a)	—
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	2,5 × 10 <sup>-9</sup> à 7 × 10 <sup>-8</sup>	1,5 × 10 <sup>-10</sup> à 5 × 10 <sup>-10</sup>	—
CHCl <sub>3</sub> .....	4 × 10 <sup>-10</sup> à 10 <sup>-8</sup>	2,5 × 10 <sup>-10</sup> à 8 × 10 <sup>-10</sup>	—
CCl <sub>4</sub> .....	—	5 × 10 <sup>-12</sup> à 1,5 × 10 <sup>-11</sup> (a)	—
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .....	3 × 10 <sup>-7</sup> à 7 × 10 <sup>-6</sup>	2 × 10 <sup>-10</sup> à 7 × 10 <sup>-10</sup> (a)	—
CCl <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> .....	8 × 10 <sup>-11</sup> à 2 × 10 <sup>-9</sup>	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .....	6 × 10 <sup>-7</sup> à 1,5 × 10 <sup>-5</sup>	2 × 10 <sup>-7</sup> à 6 × 10 <sup>-7</sup> (a)	3 × 10 <sup>-5</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> .....	3 × 10 <sup>-7</sup> à 7 × 10 <sup>-6</sup>	9 × 10 <sup>-7</sup> à 3 × 10 <sup>-6</sup> (a)	> 3 × 10 <sup>-5</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl .....	5 × 10 <sup>-7</sup> à 1,5 × 10 <sup>-5</sup> (b)	2 × 10 <sup>-7</sup> à 6 × 10 <sup>-7</sup>	2 × 10 <sup>-6</sup>
C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> .....	4 × 10 <sup>-7</sup> à 10 <sup>-5</sup>	2 × 10 <sup>-8</sup> à 7 × 10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-8</sup>
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> .....	3 × 10 <sup>-7</sup> à 8 × 10 <sup>-6</sup>	4 × 10 <sup>-8</sup> à 10 <sup>-7</sup>	2 × 10 <sup>-9</sup>

(a) les constantes cinétiques utilisées pour le calcul ont les « valeurs recommandées » dans réf. (41).

(b) Pour le chlorure de vinyle  $k' = 3,5 \times 10^{10} \text{ l. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (24).

zone où elle est contrôlée par les réactions avec d'autres copolluants (équations III et XXI).

Les valeurs données au tableau 7 prévoient d'autre part des réactions d'oxydation beaucoup plus lentes des dérivés chlorés saturés, en désaccord cette fois avec les observations expérimentales sur la dégradation du 1,1,1-trichloréthane (1).

Dans l'état actuel de nos connaissances, ce désaccord ne trouve pas

d'explication; ce point pourrait cependant être éclairci par l'étude expérimentale de photooxydations compétitives dans des mélanges d'un chloroéthylène avec un chloroéthane (ou méthane).

Il est à noter que si l'oxydation atmosphérique du 1,1,1-trichloréthane était réellement un phénomène lent, le principal mode de dégradation de ce dérivé serait l'hydrolyse (1, 53).

## IX. Réactions troposphériques des produits d'oxydation des hydrocarbures aliphatiques chlorés

Nous avons vu plus haut que la photooxydation des hydrocarbures aliphatiques chlorés mène essentiellement à la formation de chlorures d'acide (γ compris COCl<sub>2</sub>) à côté de faibles quantités de CO.

Les chlorures d'acides chloroacétiques sont susceptibles de subir à leur tour une oxydation photo-initiée (54). Il est cependant plus vraisemblable qu'en présence de l'humidité de l'air et principalement lors de précipitations, ils subissent une hydrolyse rapide (55) en ions chloroacétiques (en CO<sub>2</sub> dans le cas du phosgène).

L'hydrolyse des ions chloroacétiques eux-mêmes est un processus lent (56-61).

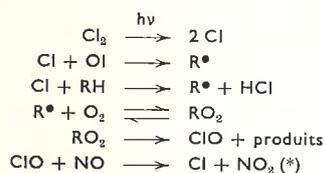
En fait, dans l'écosphère, ces ions sont biodégradés en quelques semaines (62-65) en CO<sub>2</sub> et ions Cl<sup>-</sup> qui constituent les produits finals du processus entamé par la photooxydation des hydrocarbures aliphatiques chlorés.

### Conclusions

Les dérivés aliphatiques chlorés subissent dans la troposphère des réactions de photooxydation pour lesquelles trois types de mécanisme ont été envisagés : oxydation initiée par les atomes de chlore, oxydation par les atomes O(<sup>3</sup>P) et ozonolyse.

Aux concentrations de chlore élémentaire trouvées dans la troposphère en Europe Occidentale (10), le premier de ces processus devrait être le plus important pour l'oxydation des paraffines (RH) chlorées ou non et pour les oléfines (OI) comportant au moins un groupement CCl<sub>2</sub> sur la double liaison.

Dans l'état actuel de nos connaissances et en absence de données expérimentales dans le domaine de concentrations des dérivés chlorés dans la troposphère (~ 10<sup>-9</sup> g/l), on peut proposer le schéma réactionnel suivant :



Les vitesses calculées pour l'oxydation des éthyléniques chlorés sont en bon accord avec les observations effectuées (1) à des concentrations de l'ordre de 10<sup>-6</sup> g/l dans l'air ordinaire et permettent d'expliquer l'absence d'accumulation de ces dérivés dans le biotope en contraste avec les phénomènes observés pour les dérivés chlorés aromatiques. Ces vitesses limitent très nettement la possibilité d'un phénomène de transfert vers l'ozonosphère; d'autre part, elles nous paraissent trop faibles pour que ces réactions puissent prendre une part effective à la formation de « photochemical smog » en accord avec les conclusions de Brunelle et coll. (67).

La situation est moins claire dans le cas de certains dérivés paraffiniques

\* Cette réaction est vraisemblablement la plus rapide que subit ClO dans la troposphère (66) et contribue à augmenter la concentration stationnaire des atomes de chlore.

chlorés pour lesquels la vitesse calculée est environ 2 ordres de grandeurs trop faibles pour expliquer les temps de demi-réaction observés

(1). Ce dernier point pourrait être éclairci par l'étude de photooxydations compétitives de dérivés saturés et insaturés.

Les produits de la photooxydation des dérivés aliphatiques chlorés sont essentiellement des chlorures d'acides (γ compris le phosgène) qui dans les conditions troposphériques s'hydrolysent rapidement en ions chloroacétiques (ou en CO<sub>2</sub>) eux-mêmes rapidement biodégradés en CO<sub>2</sub> et anions Cl<sup>-</sup> qui constituent l'étape finale du processus de dégradation dans l'écosphère.

### Remerciements

Nous tenons à exprimer nos remerciements aux Dr J. A. Franklin et P. Godfrine pour l'aide apportée dans la préparation de ce manuscrit. Nos remerciements vont également au Service de chromatographie en phase vapeur du Centre de Recherche Solvay qui a effectué les mesures de concentrations des hydrocarbures chlorés dans l'air.

### Bibliographie

- (1) G. Mc Connell, D. M. Ferguson et C. R. Pearson, *Endeavour*, 1975, 34 (121), 13.
- (2) G. Huybrechts et L. Meyers, *Trans. Faraday Soc.*, 1966, 62, 2191.
- (3) G. Huybrechts, J. Olbregts et K. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, 1967, 63, 1647.
- (4) L. Bertrand, L. Exsteen-Meyers, J. A. Franklin, G. Huybrechts et J. Olbregts, *Intern. J. Chem. Kinetics*, 1971, 3, 89.
- (5) E. Sanhueza et J. Heicklen, *Intern. J. Chem. Kinetics*, 1974, 6, 553.
- (6) E. Mathias, E. Sanhueza, I. C. Hisatsune et J. Heicklen, *Can. J. Chem.*, 1974, 52, 3852.
- (7) E. Sanhueza et J. Heicklen, *Can. J. Chem.*, 1974, 52, 3863.
- (8) E. Sanhueza et J. Heicklen, *Can. J. Chem.*, 1974, 52, 3870.
- (9) P. A. Leighton, *Photochemistry of Air Pollution*, Academic Press, New York 1961.
- (10) H. W. Georgii, *Experientia* (Suppl.), 1967, 13, 14.
- (11) A. C. Stern, *Amer. J. Public Health*, 1960, 50, 346.
- (12) M. Katz, *Amer. Ind. Hyg. Assoc. Quart.*, 1952, 13, 211.
- (13) G. E. Gibson et N. S. Bayliss, *Phys. Rev.*, 1933, 44, 188.
- (14) D. E. Palin et J. I. Hollies, *Anal. Chim. Acta*, à paraître.
- (15) J. E. Nicolas et R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, 1968, A 307, 391.
- (16) R. W. Richardson et D. G. Williams, *J. Phys. Chem.*, 1973, 77 (21), 2515.
- (17) T. C. Clark, M. A. A. Clyne et D. H. Stedman, *Trans. Faraday Soc.*, 1966, 62, 3354.
- (18) W. G. Burns et F. S. Dainton, *Trans. Faraday Soc.*, 1952, 48, 39.
- (19) G. Chiltz, P. Goldfinger, G. Huybrechts, G. Martens et G. Verbeke, *Chem. Rev.*, 1963, 63, 355.
- (20) J. A. Franklin, P. Goldfinger et G. Huybrechts, *Ber. Bunsenges. Physik Chem.*, 1968, 72, 173.
- (21) A. K. E. Hagopian, J. H. Knox et E. A. Thompson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1962, 71, 764.
- (22) J. H. Knox, *Trans. Faraday Soc.*, 1962, 58, 275.

- (23) C. Cillien, P. Goldfinger, G. Huybrechts et G. Martens, *Trans. Faraday Soc.*, 1967, **63**, 1631.
- (24) P. C. Beadle et J. H. Knox, *JCS Faraday*, 1974, **70**, (8), 1418.
- (25) J. A. Franklin, G. Huybrechts et C. Cillien, *Trans. Faraday Soc.*, 1969, **65**, 2094.
- (26) H. S. Johnston, E. D. Morris Jr. et J. Van den Bogaerde, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 7712.
- (27) J. H. Knox et R. L. Nelson, *Trans. Faraday Soc.*, 1959, **55**, 937.
- (28) G. Huybrechts, G. Martens, L. Meyers, J. Olbregts et K. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, 1965, **61**, 1921.
- (29) P. Goldfinger, G. Huybrechts, G. Martens, L. Meyers et J. Olbregts, *Trans. Faraday Soc.*, 1965, **61**, 1933.
- (30) J. A. Dahlberg, *Acta Chem. Scand.*, 1969, **23**, 3081.
- (31) F. R. Mayo, *A.C.S. Div. Petrol. Chem. Preprints*, 1968, **13**, C<sub>5</sub> — C<sub>10</sub>.
- (32) W. Brenschede et H. J. Schumacher, *Z. physik Chem.*, 1936, **177A**, 245.
- (33) H. J. Schumacher et K. Wolff, *Z. physik Chem.*, 1934, **26B**, 453.
- (34) A. T. Chapman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 416.
- (35) JANAF Thermochemical Tables, U.S. Dept. of Commerce, 1965.
- (36) S. W. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 972.
- (37) J. Barassin et J. Combourieu, *Bull. Soc. Chim. France*, 1973, p. 2173.
- (38) J. Barassin et J. Combourieu, *Bull. Soc. Chim. France*, 1974, p. 1.
- (39) R. E. Huie, J. T. Herron et D. D. Davis, *Intern. J. Chem. Kinetics*, 1972, **4**, 521.
- (40) S. J. Arnold, G. H. Kimbell et D. R. Snelling, *Can. J. Chem.*, 1974, **52**, 2608.
- (41) J. T. Herron et R. E. Huie, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1973, **2** (3), 467.
- (42) B. G. Jasnitski, G. I. Kovalenko et E. B. Dolberg, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1965, **164** (4), 831.
- (43) J. M. Jarvie, *Ber. Bunsenges. Physik. Chemie*, 1968, **72**, 281.
- (44) J. C. Lanet, Communication au V<sup>e</sup> IUPAC Symposium on Photochemistry-Enschede, 1974.
- (45) S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, J. Wiley Inc., N.Y., 1968, p. 132.
- (46) P. G. Ashmore et M. S. Spencer, *Trans. Faraday Soc.*, 1964, **60**, 1608.
- (47) A. P. Altshuller et J. J. Bufalini, *Env. Sci. et Techn.*, 1971, **5**, 39.
- (48) D. G. Williamson et R. J. Cvetanovic, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 4248.
- (49) R. D. Cadle et C. Schadt, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 163.
- (50) L. A. Hull, I. C. Hisatsune et J. Heicklen, *Can. J. Chem.*, 1973, **51**, 1504.
- (51) R. Criegee, *Rec. Chem. Prog.*, 1957, **18**, 113.
- (52) T. A. Clark, R. E. Baumgardner, R. K. Stevens et K. J. Krost dans *Instrumentation for Monitoring Air Quality*, ASTM Special Techn. Pub. 555, ASTM Philadelphia, 1974.
- (53) R. Walraevens, P. Trouillet et A. Devos, *Intern. J. Chem. Kinetics*, 1974, **6**, 777.
- (54) B. G. Yasnitskii, E. B. Dol'berg et G. I. Kovalenko, *J. Org. Chem. USSR*, 1966, **2** (12), 2060.
- (55) R. J. E. Talbot dans « *Comprehensive Chemical Kinetics* », Ed. C. H. Bamford et C. F. H. Tipper, Elsevier Pub. Co. Amsterdam, 1972, vol. 10, p. 226 et seq.
- (56) F. Kunze, *Z. Physik Chemie*, 1941, **188A**, 99.
- (57) R. Walraevens, G. J. Martens et J. Delvaux, résultats non publiés.
- (58) A. N. Kappana, *Z. physik Chem.*, 1932, **158A**, 355.
- (59) F. H. Verhoek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 571.
- (60) R. A. Fairclough, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1186.
- (61) L. W. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 3130.
- (62) H. L. Jensen, *Nature*, 1957, **180**, 1416.
- (63) H. L. Jensen, *Can. J. Microbiology*, 1957, **3**, 151.
- (64) H. L. Jensen, *Recent Prog. Microbiol., Symp. Intern. Congr. Microbiol.*, 8<sup>th</sup> Montreal, Canada 1962, 1963, p. 249.
- (65) G. S. Rai et C. L. Hamner, *Weeds*, 1953, **2**, 271.
- (66) M. A. A. Clyne et R. T. Watson, *JCS Faraday*, 1974, **70**, 2250.
- (67) M. F. Brunelle, J. E. Dickinson et W. J. Hamming, Effectiveness of Organic Solvents in Photochemical Smog Formation, Air Pollution Control District, Los Angeles, California, 1966.

## Application de la spectroscopie E.S.C.A. à l'étude de solides inorganiques\*

G. Hollinger et Tran Minh Duc

(Institut de Physique Nucléaire, Université Claude-Bernard Lyon-I et IN 2 P 3, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne)



G. Hollinger



Tran Minh Duc

*Il ne s'agit pas dans cet article de passer en revue tous les problèmes rencontrés lors d'une étude, par spectroscopie E.S.C.A., de composés solides inorganiques ni d'effectuer une compilation des nombreuses applications possibles de cette technique. Le but poursuivi est d'exposer de façon critique et en les illustrant de quelques exemples, trois points fondamentaux pour toute interprétation de données E.S.C.A. Ils concernent le choix du niveau de référence pour la mesure des énergies de liaison des électrons, les différents processus physiques intervenant dans les déplacements des niveaux électroniques de cœur et enfin certains problèmes expérimentaux liés à la réalisation correcte d'une mesure.*

*Les questions concernant l'interprétation des structures des bandes de valence, les largeurs et intensités des raies, les effets multielectroniques (shake off, shake up, plasmons, transitions Auger), les effets de multiplets sur la structure de niveaux de cœur, et les problèmes liés au caractère de surface ou de volume d'une énergie de liaison ne seront pas abordés.*

### I. Choix d'un niveau de référence

#### I.1. Niveau de Fermi

Le choix du niveau de référence lors d'une mesure d'énergie de liaison d'un niveau électronique dans un solide est un problème fondamental, surtout lorsque la mesure est ensuite confrontée à une interprétation théorique. Ce point n'est cependant pas explicitement discuté dans la plupart des travaux. Pour des composés gazeux la question ne comporte pas d'ambiguïté : le niveau de référence naturel est le niveau du vide qui décrit l'état énergétique d'un électron au repos

\* Communication présentée lors de la Journée de spectroscopie E.S.C.A. organisée, le 3 octobre 1974 à Orléans, par la Société Chimique de France et le G.A.M.S.

à l'infini. Le principe de la conservation de l'énergie permet alors, en négligeant l'énergie de recul de l'atome ionisé, d'écrire la relation suivante correspondant au processus photoélectrique :

$$h\nu = E_C(\text{spect.}) + E_B^V + C \quad (I)$$

où  $h\nu$  est l'énergie de la raie excitatrice,  $E_C(\text{spect.})$  l'énergie cinétique de l'électron dans le spectromètre,  $E_B^V$  l'énergie de liaison référée au niveau du vide et  $C$  une constante caractéristique de l'appareillage. En revanche pour un solide l'énergie cinétique d'un électron caractéristique d'un niveau est perturbée lorsque le photoélectron franchit la surface du solide. Le choix naturel de la référence ne peut plus être automatiquement le niveau du vide. Le principe de mesure illustré par la figure 1 impose alors pratiquement le choix du niveau de Fermi. En effet si l'échantillon est en contact électrique et en équilibre thermodynamique avec le spectromètre,

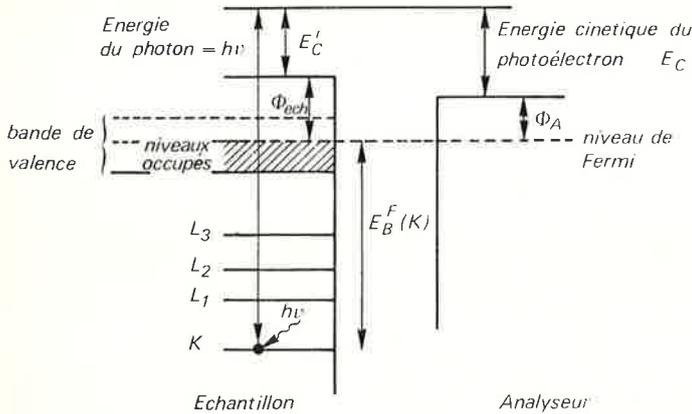


Figure 1. Diagramme d'énergie en E.S.C.A. pour un échantillon conducteur en contact électrique avec l'analyseur.

leurs potentiels électrochimiques (et donc les niveaux de Fermi) s'égalisent par variation des potentiels de Volta. Il est alors facile d'exprimer l'énergie de liaison d'un niveau de l'échantillon par rapport à une référence prise au niveau de Fermi :

$$h\nu = E_C(\text{spect.}) + E_B^F + \Phi_A \quad (II)$$

$E_B^F$  est l'énergie référée au niveau de Fermi et  $\Phi_A$  le travail d'extraction du spectromètre. Une fois cette constante déterminée, l'obtention de l'énergie de liaison  $E_B^V$  est immédiate. Le niveau de Fermi est la référence traditionnellement utilisée dans les études de solides et pratiquement tous les résultats publiés s'y conforment. Cette référence imposée par la technique de mesure ne provient donc pas d'un choix raisonné. Pour les métaux, il n'y a pas de problème fondamental concernant son utilisation, ce n'est plus le cas pour les composés non métalliques. En premier lieu, l'égalisation des niveaux de Fermi de l'échantillon non conducteur et du spectromètre est alors hypothétique. Cette difficulté peut être contournée en utilisant la méthode de calibration discutée plus loin; de plus, la localisation et parfois même la signification du niveau de Fermi dans des semiconducteurs ou isolants ne sont pas toujours bien établies surtout si le composé est irradié par un rayonnement X ou UV (1, 2). Ainsi certains auteurs suggèrent que le très grand nombre de paires électron-trou créées sous irradiation modifie la densité de porteurs de charge et peut déplacer le niveau de Fermi de semiconducteurs faiblement dopés vers sa position intrinsèque. D'autres travaux ont montré que pour certains types de semiconducteurs, le niveau de Fermi de l'échantillon irradié n'est pas au centre de la bande interdite (5, 6). Pour les isolants, le niveau de Fermi peut être positionné au centre de la bande interdite. Des mesures faites sur  $\text{SiO}_2$  (6) ont confirmé ce schéma. Cependant, l'importance de l'influence de l'irradiation (position du niveau de Fermi, courbures de bandes) sur les composés non métalliques n'est pas, à l'heure actuelle, bien clarifiée. D'autre part, dans les semiconducteurs, la position du niveau de Fermi à l'intérieur de la bande interdite varie avec la concentration et la nature des dopants. Par exemple, dans le cas d'échantillons de silicium fortement dopés, il a été montré (7) que les énergies de liaison d'électrons  $2p$  étaient égales respectivement à 100,0 et 99,0 eV pour des composés de type  $n$  et  $p$ . Cette variation n'est pas due à des effets d'interactions chimiques mais, simplement, au déplacement du niveau de référence.

Donc, toute variation d'énergie de liaison  $E_B^V$  d'un composé à un autre n'est pas forcément liée à un changement des structures et liaisons chimiques. Dans tous les cas, il restera la difficulté de comparer des énergies expérimentales référées au niveau de Fermi et des énergies théoriques absolues. A ce propos, on peut avancer l'argument de Carley et al. (8). Ces auteurs considèrent que l'échantillon, le spectromètre et la terre sont reliés électriquement et que, de ce fait, les énergies sont mesurées par rapport au niveau de Fermi de la terre; elles seraient alors à une constante près des mesures d'énergies absolues.

## 1.2. Niveau du vide

Par similitude avec les gaz, il est possible d'utiliser pour les solides, le niveau du vide de l'échantillon comme référence. L'énergie de liaison référée à ce niveau,  $E_B^V$ , s'exprime alors par la relation :

$$E_B^V = E_B^F + \Phi_{\text{éch.}} \quad (III)$$

où  $\Phi_{\text{éch.}}$  est le travail d'extraction de l'échantillon.

Une telle procédure se heurte à plusieurs objections. Il y a, tout d'abord, la difficulté expérimentale d'obtenir une valeur exacte de la fonction d'extraction. Si celle-ci est assez bien connue pour les métaux, il en est autrement pour la plupart des composés non conducteurs. Cet écueil pourrait être contourné en déterminant directement les énergies référées au niveau du vide avec la méthode préconisée par Ascarelli et al. (9) et basée sur la mesure du flux d'électrons secondaires de très basse énergie.

La seconde objection est plus fondamentale. Elle a trait à la variation de la fonction d'extraction de l'échantillon dans certaines conditions sans qu'il y ait de modification chimique. Ainsi, la fonction d'extraction d'un métal varie d'une face cristalline à une autre; de même elle change pendant l'adsorption de gaz inertes sur sa surface. Une énergie de liaison référée au niveau du vide n'est donc pas uniquement caractéristique des liaisons à l'intérieur du solide mais aussi de son état de surface. De ce fait, peu d'auteurs utilisent le niveau du vide comme référence. Citons, cependant, Jorgensen qui donne toutes ses mesures référées au niveau du vide en utilisant une procédure de calibration indirecte (10) et Shevchik et al. (11) qui ont essayé d'interpréter des énergies de composés III-V et II-VI en ajoutant la fonction d'extraction aux énergies mesurées par rapport au niveau de Fermi. Il existe aussi toute une série de travaux récents (12, 13, 14) où, pour comparer les énergies (référées au vide) d'espèces gazeuses bien connues, avec celles de ces mêmes espèces adsorbées sur une surface, on a calculé l'énergie référée au niveau du vide de l'échantillon avec la relation (III).

## 1.3. Niveaux internes

Un autre niveau de référence a été utilisé par Ley et al. (5) puis Shevchik et al. (11) lors d'études de semiconducteurs de type III-V et II-VI faites respectivement avec une raie X monochromatisée de 1 486,6 eV et une radiation U.V. de 40,8 eV. Il s'agit du sommet de la bande de valence. Les énergies ainsi mesurées sont difficilement interprétables et comparables (11). De telles mesures permettent, néanmoins, de fixer, en utilisant les valeurs référées au niveau de Fermi, la position du niveau de Fermi dans la bande interdite (5, 6).

Une autre approche semble beaucoup plus prometteuse. Elle n'a été appliquée qu'aux métaux mais pourrait se généraliser. Elle est basée sur l'expression de la fonction d'extraction d'un métal démontrée par Lang et Kohn (15) :  $\Phi = \chi - \mu$ , où  $\chi$  est le potentiel de surface correspondant à la rupture du potentiel électrostatique du solide à l'interface et  $\mu$  le potentiel chimique des électrons référé au potentiel électrostatique moyen dans le métal. ( $\mu$  est une quantité généralement négative, on ne considérera que sa valeur absolue dans la suite du texte). Cette relation est schématisée sur le diagramme d'énergie d'un solide représenté sur la figure 2. Le niveau de Fermi, le niveau

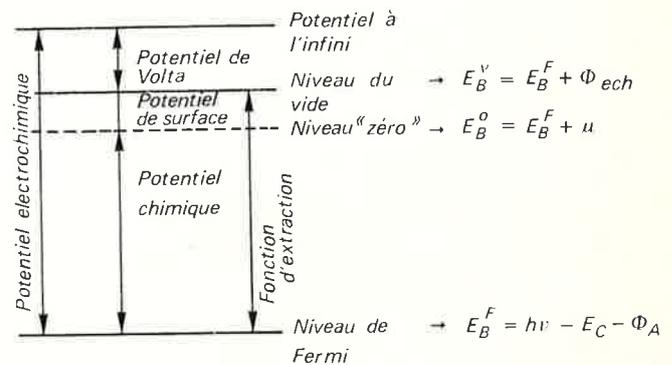


Figure 2. Diagramme d'énergie pour un solide et relations entre les différentes valeurs d'énergie de liaison selon les niveaux pris comme référence.

du vide, le niveau du potentiel à l'infini et les quantités correspondant au potentiel électrochimique, au potentiel de Volta et à la fonction d'extraction y sont définis. Comme le travail d'extraction est fonction de deux quantités, le potentiel de surface caractéristique des dipôles de surface du solide et le potentiel chimique caractéristique des liaisons chimiques intervenant dans celui-ci, il est logique de ne faire intervenir dans un déplacement chimique que l'influence du potentiel chimique référé au potentiel électrostatique moyen interne. Friedman et al. (16) ont alors proposé de considérer ce niveau comme étant le zéro naturel des énergies potentielles dans le solide par rapport auquel il faudrait naturellement mesurer les énergies de liaison. Pour une espèce donnée, le déplacement chimique vrai d'un solide à un

autre serait égal à la somme des variations des énergies référées au niveau de Fermi et des potentiels chimiques :

$$\Delta E_B^0 = \Delta E_B^F + \Delta \mu.$$

L'énergie ainsi obtenue est caractéristique des propriétés du solide et non de celles de sa surface. Cette démarche n'est pas aisée à mettre en œuvre car le potentiel chimique n'est pas une quantité mesurable et il faut avoir recours à des valeurs théoriques connues seulement pour quelques métaux (15). L'extrapolation aux éléments non métalliques n'est donc pas possible actuellement. Friedman et al. (16a) ont pu ainsi interpréter correctement les déplacements chimiques

## II. Interprétation d'une mesure

Le but d'une étude E.S.C.A. sur un composé inorganique est souvent de relier les énergies des électrons de cœur aux propriétés ou à la structure du composé. Dans de nombreux cas, il faudra comparer les énergies de liaison mesurées sur différents échantillons et interpréter les déplacements chimiques au moyen d'un modèle théorique permettant de corrélérer les mesures avec la représentation de grandeurs physiques intéressantes (transfert de charge sur l'atome, distance interatomique, rayon de valence, potentiel cristallin, etc...) et de dégager des informations sur la structure du composé. L'expérience donne des énergies référées au niveau de Fermi et la théorie, des énergies absolues. Les paramètres théoriques calculables par différents modèles le sont très souvent pour des molécules libres. Les modèles faisant intervenir la périodicité du solide se limitent, dans la plupart des cas, aux calculs des énergies des niveaux de valence. Pour résoudre cette difficulté, beaucoup d'auteurs ont admis implicitement que les déplacements chimiques mesurés sur des solides correspondaient à ceux qui existeraient en phase gazeuse, ce qui permet d'utiliser les modèles théoriques de molécules libres. Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement par Gelius et al. (17) sur une série de composés organiques étudiés sous forme gazeuse, puis solide.

En chimie inorganique les systèmes étudiés ont une complexité telle qu'ils ne peuvent pas être décrits dans la plupart des cas avec les modèles de molécules libres conduisant à des calculs de type *ab initio*. Lorsqu'ils considèrent aussi les orbitales immédiatement inférieures à celles constituant la bande de valence, les calculs de densité d'états de solides, les plus puissants donnent des résultats en désaccord avec l'expérience. Par exemple, en se référant au sommet de la bande de valence, Stuckel et al. (18) trouvent une énergie de 12,6 eV pour le niveau 3d du zinc dans ZnSe à l'aide de calculs S.C.O.P.W. (Self-consistent orthogonalized plane wave) alors que Shevchik et al. (19) l'ont mesuré à 10,0 eV.

### II.1. Énergie de liaison

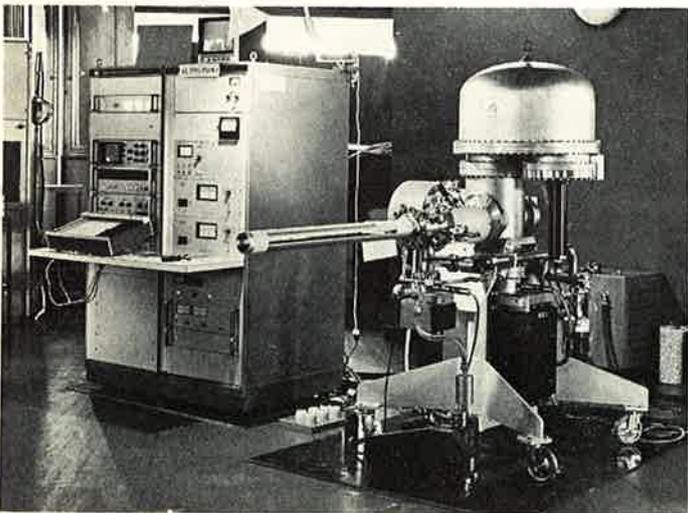
De ce fait, on a souvent recours aux prédictions du modèle électrostatique à charges ponctuelles qui, bien que très simple, permet souvent de décrire de façon satisfaisante le comportement de certaines familles de composés. Gelius (20) a montré que le modèle à potentiel était relié à l'expression théorique du déplacement chimique exprimé avec les modèles les plus élaborés.

L'énergie de liaison d'un électron d'une orbitale donnée est égale, par définition, à la différence des énergies totales du système initial et du système final :

$$E_B = E_{\text{tot}}^f - E_{\text{tot}}^i \quad (IV)$$

Une manière de calculer l'énergie  $E_B$  est de l'exprimer sous la forme suivante :

$$E_B = E_{\text{tot}}^{\text{HF}} - E_{\text{tot}}^{\text{HF}} + \Delta E^{\text{corr}} + \Delta E^{\text{rel}} \quad (V)$$



Spectromètre E.S.C.A. Hewlett Packard 5950 A.

des niveaux 3d de l'étain lors de la transition de la phase  $\alpha$  à la phase  $\beta$ . Dans ce cas précis, le déplacement chimique mesuré,  $\Delta E_B^F(3d)$  est égal à 0,3 eV, la variation du potentiel chimique  $\Delta \mu$  est de 0,95 eV et donc le déplacement chimique vrai correspond à la valeur de 1,25 eV. Ces auteurs ont aussi traité le cas des alliages or-étain (16b) mais alors, le potentiel chimique  $\Delta \mu$ , non calculable, a été considéré comme paramètre variable. La généralisation de cette approche est donc liée aux développements des méthodes de calcul des potentiels chimiques dans les solides.

En conclusion de cette discussion, il ressort que le niveau de Fermi est la référence imposée par la technique E.S.C.A. mais que ce choix n'est pas le plus logique surtout s'il s'agit d'étudier des composés non conducteurs.

où  $E_{\text{tot}}^{\text{HF}}$  est l'énergie totale Hartree-Fock non relativiste,  $\Delta E^{\text{corr}}$  la variation de l'énergie de corrélation électron-électron dans l'état initial et dans l'état final et  $\Delta E^{\text{rel}}$  la variation correspondante de l'énergie relativiste (tenant compte en particulier de l'interaction spin-orbite). De tels calculs ont été réalisés pour des atomes ou des molécules simples (21) (de type  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ...).

En appliquant le théorème de Koopmans qui, dans l'approximation soudaine, prend l'énergie de liaison égale à la valeur négative de l'énergie Hartree-Fock  $\epsilon^{\text{HF}}$  de l'orbitale dans l'état fondamental, il faut faire intervenir dans le bilan des énergies une quantité  $E_R$  appelée énergie de réorganisation ou de relaxation. Cette grandeur correspond à l'énergie qu'acquiert l'ion final lorsque les orbitales voisines se réarrangent jusqu'à obtenir une énergie minimale; elle sera discutée plus loin. La relation (V) devient :

$$E_B = -\epsilon^{\text{HF}} + E_R + \Delta E^{\text{corr}} + \Delta E^{\text{rel}} \quad (VI)$$

De tels calculs *ab initio* ne peuvent se faire là aussi que pour des atomes, ions ou molécules simples.

### II.2. Déplacement chimique

D'après la relation (VI) le déplacement chimique d'une orbitale d'un atome  $i$  d'une espèce à une autre s'exprime par :

$$\Delta E_{B_i} = -\Delta \epsilon^{\text{HF}} + \Delta E_R + \Delta^2 E^{\text{corr}} + \Delta^2 E^{\text{rel}} \quad (VII)$$

$\Delta^2 E^{\text{corr}}$  et  $\Delta^2 E^{\text{rel}}$  sont des quantités négligeables et le déplacement chimique dépend de deux quantités :  $\Delta \epsilon^{\text{HF}}$  caractéristique des propriétés du composé étudié dans son état fondamental et  $\Delta E_R$  fonction du processus de photoionisation. Généralement la variation d'énergie de relaxation est négligée et la relation (VII) se réduit à :

$$\Delta E_{B_i} = -\Delta \epsilon^{\text{HF}} \quad (VIII)$$

### II.3. Modèle à potentiel

Il a été montré (17, 21), à l'aide d'une succession d'approximations, qu'en ne l'appliquant qu'aux électrons de cœur la relation (VIII) devenait :

$$\Delta E_{B_i} = kq_i + \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ij}} + I \quad (IX)$$

où  $q_i$  est la charge sur l'atome  $i$ ,  $q_j$  les charges sur les atomes  $j$  voisins,  $r_{ij}$  les distances entre les atomes  $i$  et  $j$  et  $I$  une constante caractéristique du composé de référence. Cette expression connue sous le nom de modèle à potentiel a été, à l'origine, déduite des lois de l'électrostatique classique. Elle a été appliquée avec succès pour interpréter les déplacements chimiques d'électrons de cœur dans de très nombreux composés moléculaires gazeux et solides (17). Elle a aussi été utilisée dans des études de solides cristallisés en faisant intervenir l'influence de tous les atomes dans le potentiel cristallin  $V$  :

$$V = \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{r_{ij}} = \frac{\Phi q_i}{R_{ij}} \quad (X)$$

où  $\Phi$  est une constante calculable (22), caractéristique du réseau cristallin, reliée à la constante de Madelung et  $R_{ij}$  la distance au plus proche voisin. Le paramètre  $k$  est égal théoriquement à l'intégrale de Coulomb de répulsion entre un électron de cœur et un électron de valence. C'est une constante caractéristique de l'atome  $i$ , prise comme paramètre ajustable dans les comparaisons entre déplacements chimiques expérimentaux et calculés. Même si une telle procédure est quelquefois contestée, il a été souvent constaté qu'en utilisant ce modèle simple les hypothèses faites sont vérifiées *a posteriori* puisqu'il existe une bonne corrélation entre les énergies expérimentales et calculées. Un exemple en est donné sur la figure 3 qui représente les déplacements chimiques par rapport au magnésium, corrigés ou non du potentiel cristallin, en fonction des charges calculées pour les composés  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  et  $\text{Mg}_2\text{Ge}$ . Les charges ont été calculées à partir de concepts d'électronégativité et de l'échelle de Sanderson. Les mesures sur  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  et  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  sont dues

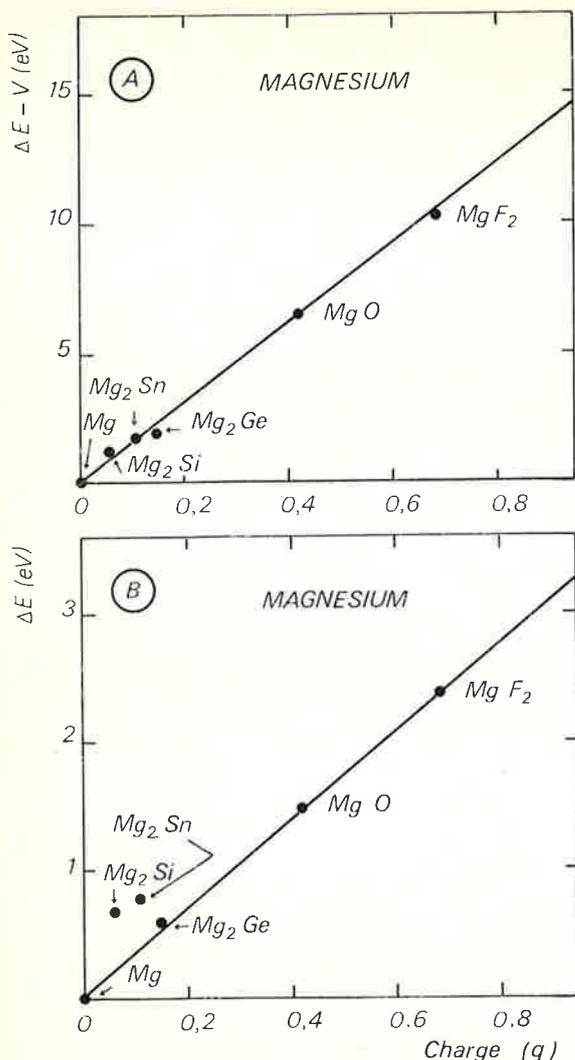


Figure 3. Corrélation entre déplacements chimiques expérimentaux corrigés (A) et non corrigés (B) de l'effet de champ cristallin avec les charges calculées pour une série de composés binaires du magnésium.

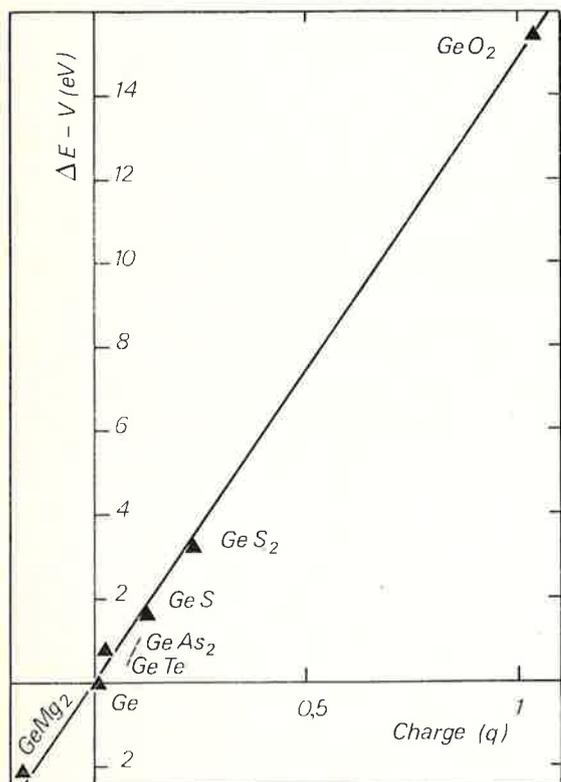


Figure 4. Corrélation entre les déplacements chimiques d'électrons Ge 3d corrigés des effets du potentiel cristallin et les charges calculées à partir de l'échelle d'électronégativité de Pauling pour une série de composés binaires du germanium.

à Tejada et al. (23). En ne corrélant que le déplacement chimique à la charge (Figure 3B) l'accord est mauvais pour les faibles déplacements de charge, par contre, la corrélation est très correcte si l'on fait intervenir le potentiel cristallin. L'influence des charges sur les atomes voisins est donc loin d'être négligeable dans le déplacement chimique. La figure 4 montre aussi une bonne corrélation obtenue sur une série de composés binaires du germanium (24). Une telle relation entre un déplacement chimique mesuré et une charge calculée permet, pour un composé de structure inconnue, de trouver la charge sur un atome en mesurant simplement une énergie de liaison. On pourra alors, dans certains cas, caractériser les liaisons existantes en utilisant le concept du caractère ionique partiel des liaisons. Ainsi, pour une série de verres de type  $\text{GeS}_{3-x}\text{Te}_x\text{As}_2$  les déplacements chimiques mesurés sur le germanium laissent présager l'existence de cellules  $\text{Ge}(\text{S}_{3-x}\text{Te}_x)$  et cela en accord avec des conclusions tirées d'une étude des propriétés thermodynamiques et électriques de ces composés (24). Dans ce cas, l'E.S.C.A. a été un des moyens permettant de confirmer que le germanium était lié préférentiellement au soufre et au tellure plutôt qu'à l'arsenic.

#### II.4. Relaxation

Souvent les prédictions des modèles basés sur les propriétés de l'état initial (relation VIII), le modèle à potentiel en particulier, ne permettent pas de rendre compte du sens et de l'intensité des déplacements chimiques mesurés. Il faut alors faire intervenir les énergies de relaxation (17, 21, 25) (relation VII) pour tenter de les expliquer. L'énergie de relaxation est une grandeur liée à la dynamique du processus de photoionisation et en particulier aux propriétés de l'état final (atome ayant une vacance sur une orbitale). L'énergie de relaxation peut être définie comme étant la différence de l'énergie de liaison Hartree-Fock  $E_B^{\text{HF}}$  et l'énergie calculée avec le théorème de Koopmans  $\epsilon^{\text{HF}}$  :

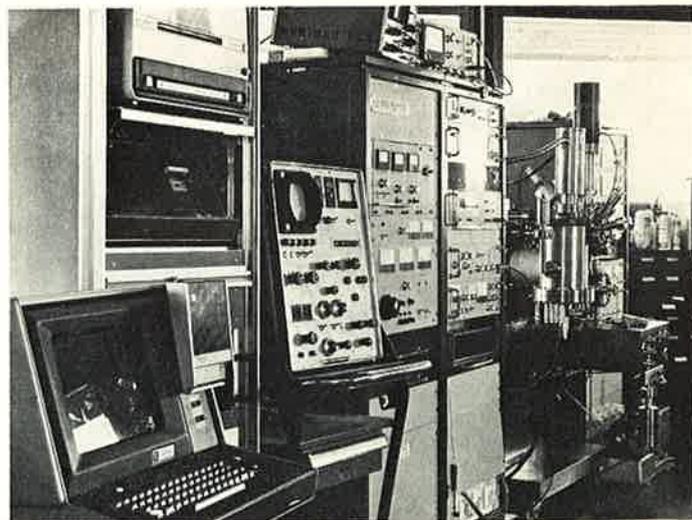
$$E_R = E_B^{\text{HF}} - \epsilon^{\text{HF}}$$

où

$$E_B^{\text{HF}} = E_{\text{tot}}^{\text{HF}} - E_{\text{tot}}^{\text{HF}}$$

Il a été montré (17) que l'énergie de relaxation peut s'exprimer sous la forme d'une somme d'une contribution atomique et d'une contribution extra atomique. La relaxation atomique correspond à la contraction des orbitales de l'atome ionisé vers son cœur. La relaxation extra atomique est due aux interactions de la vacance avec les orbitales électroniques des atomes voisins. Cette dernière quantité a été longuement discutée par Shirley et al. (21, 25, 26, 27). Elle varie avec les propriétés de la molécule ou du solide et contribue, dans certains cas, de façon non négligeable au déplacement chimique, comme il sera vu à travers quelques exemples.

Davis (28) a calculé pour une série de composés organiques gazeux les énergies de relaxation d'atomes de carbone engagés dans différents types de molécules. Alors que les déplacements chimiques mesurés varient de 0 à 12 eV, les énergies de relaxation trouvées s'étendent sur 7 eV et doivent donc intervenir dans une interprétation de déplacements chimiques. D'autre part, Davis (28) a montré que les énergies de relaxation varient avec les structures moléculaires, en particulier plus la molécule est grosse, plus l'énergie de relaxation augmente. Mais pour une série de molécules de même type, la variation d'énergie de relaxation est très faible, et on peut alors utiliser simplement le modèle à potentiel pour interpréter les mesures. Plus générale-



Spectromètre E.S.C.A. Vacuum Generatas E.S.C.A. III et station terminale d'acquisition et de traitement des données, raccordée au calculateur C.O.C. 1700 de l'I.P.N.

ment Shirley (26) a montré que pour un atome donné, les effets de relaxation entraînent les inégalités :

$$E_B (\text{atome libre}) > E_B (\text{diatomique}) > E_B (\text{solide}).$$

Certains travaux (12, 13, 14, 29) ont montré des différences importantes entre les énergies de liaison référées au niveau du vide d'espèces adsorbées sur des surfaces. Entre les valeurs mesurées pour des molécules de xénon gazeux et celles de xénon physisorbé (13) sur du platine il existe une variation  $\Delta E_B$  de  $-2,3$  eV explicable par des effets de relaxation extra atomique. De même Citrin et Haman (30) ont pu ainsi interpréter les différences entre les énergies de liaison de gaz rares implantés dans différentes matrices métalliques.

Il est évident que les effets de relaxation vont être amplifiés dans les cas d'états finals à 2 trous existant lors de processus Auger. Il a été constaté (27, 31) que dans certains cas, les déplacements chimiques d'électrons Auger et de photoélectrons étaient très différents alors que l'on pouvait s'attendre à une similitude. En effet, dans un calcul de déplacement chimique Auger n'intervient en fin de compte que le déplacement d'un seul niveau. Shirley et al. (27) ont montré que les différences mesurées étaient dues à des variations d'énergies de relaxation. Une façon d'illustrer ce phénomène est de calculer les différences d'énergies de relaxation d'électrons Auger et de photoélectrons dans différents composés. Une bonne approximation de cette différence (27) consiste à calculer la variation des différences d'énergies cinétiques d'électrons Auger et de photoélectrons (ou des pseudo-énergies de liaison des Auger et des énergies de liaison des photoélectrons). Par exemple on a constaté (tableau I) une différence de 5,2 eV entre Zn et ZnF<sub>2</sub> et de 1,0 eV entre ZnO et ZnF<sub>2</sub> (mesures de Ley et al. (27)). Nous avons trouvé les mêmes effets sur Mg, MgO et MgF<sub>2</sub>.

Tableau I.

Variation des différences d'énergies de relaxation d'électrons Auger et de photoélectrons dans des composés du zinc et du magnésium (en eV).

	$\Delta[E'_b(\text{LMM}) - E_b(\text{M})]$		$\Delta[E'_b(\text{KLL}) - E_b(\text{L})]$
Zn	5,2	Mg	5,5
ZnO	1,0	MgO	2,3
ZnF <sub>2</sub>	(0)	MgF <sub>2</sub>	(0)

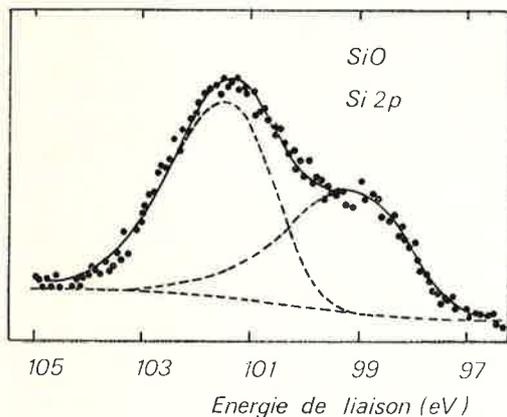


Figure 5. Spectre des électrons Si 2p de SiO déconvolué en deux composantes séparées par 2,2 eV.

### II.5. Exemple d'application de l'E.S.C.A. : SiO

De nombreux sujets peuvent être traités par E.S.C.A. sans que la connaissance d'énergies de liaison absolues soit indispensable. La forme des spectres d'électrons de cœur, les dédoublements, leurs intensités et largeurs, l'examen des bandes de valence, amènent certains éléments de réponse à des problèmes particuliers. Le cas du monoxyde de silicium (6) en couche mince préparé par évapo-

## III. Problèmes expérimentaux

### III.1. Calibration du spectromètre

Pour obtenir des énergies référées au niveau de Fermi, il faut calibrer correctement le spectromètre et donc visualiser le niveau de Fermi en mesurant le spectre de la bande de valence d'un métal. La position du niveau de Fermi correspond alors aux derniers niveaux occupés. Si l'on dispose d'un spectromètre conventionnel, on peut utiliser le palladium qui a une forte densité d'états au niveau de Fermi. Si le spectromètre possède une source X monochromatisée, on peut

utiliser l'or dont l'intensité de la bande de valence est moins intense vers le niveau de Fermi. Dans les deux cas on trouve pour la raie étalon Au 4f<sub>7/2</sub> une énergie variant de 83,8 eV (34) à 84,0 (5). Il existe, actuellement, une série de niveaux étalons connus à  $\pm 0,2$  eV s'étendant sur une gamme de 1 000 eV permettant de vérifier la calibration d'un appareillage (Tableau II). La mesure d'énergies de substances conductrices ne pose alors plus de difficulté; par contre l'analyse de composés non conducteurs est perturbée principalement par l'apparition d'un effet de charge sur l'échantillon.

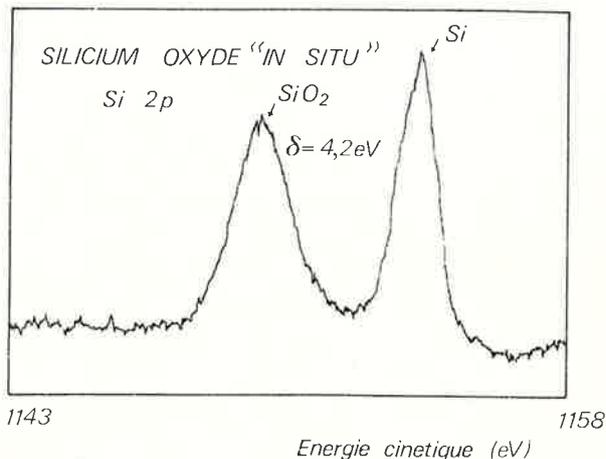


Figure 6. Mise en évidence du déplacement chimique Si — SiO<sub>2</sub> mesuré sur les électrons Si 2p provenant d'un échantillon de silicium oxydé *in situ*.

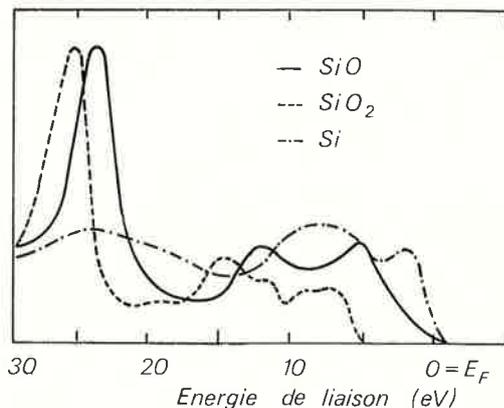


Figure 7. Comparaison entre le spectre de la bande de valence de SiO et des résultats publiés pour SiO<sub>2</sub> (32) et Si (31). Le spectre de SiO<sub>2</sub> a été référé au niveau de Fermi en assignant au niveau O 2s la valeur de 25,5 eV.

mesuré par Ley et al. (32), celui de SiO<sub>2</sub> obtenu par Di Stefano et Eastman (33) et celui que nous avons mesuré pour SiO. Les trois spectres ont été enregistrés avec un spectromètre Hewlett-Packard disposant d'une source X monochromatisée. La référence pour les énergies est le niveau de Fermi. On constate que les structures de bandes sont différentes dans les 3 cas. Néanmoins on retrouve dans le spectre de SiO des structures voisines de celles de SiO<sub>2</sub> caractéristiques des orbitales moléculaires construites pour des liaisons Si — O. Les calculs d'orbitales moléculaires font apparaître trois groupes de niveaux d'énergie; l'un, situé à 24 eV pour SiO, a un caractère non liant et essentiellement O 2s atomique; les deux autres moins intenses correspondent à des orbitales liantes (pour le plus énergétique) à caractère O 2p, Si 3s et Si 3p et des orbitales antiliantes à caractère O 2p. Les largeurs des bandes, leurs intensités différentes dans SiO et SiO<sub>2</sub>, le fait aussi que l'on ne retrouve pas les niveaux du silicium indiquent que SiO est un composé bien défini où le silicium possède des liaisons Si — O et Si — Si ce qui explique la présence d'au moins 2 sites vus sur les niveaux de cœur.

utiliser l'or dont l'intensité de la bande de valence est moins intense vers le niveau de Fermi. Dans les deux cas on trouve pour la raie étalon Au 4f<sub>7/2</sub> une énergie variant de 83,8 eV (34) à 84,0 (5). Il existe, actuellement, une série de niveaux étalons connus à  $\pm 0,2$  eV s'étendant sur une gamme de 1 000 eV permettant de vérifier la calibration d'un appareillage (Tableau II). La mesure d'énergies de substances conductrices ne pose alors plus de difficulté; par contre l'analyse de composés non conducteurs est perturbée principalement par l'apparition d'un effet de charge sur l'échantillon.

Tableau II.

Pics photoélectriques étalons (en eV).

	Johansson et al. (34) (spectromètres magné- tiques d'Uppsala)	Schön (35) (A.E.I.)	Dianis et al. (36) (A.E.I.)	Shirley et al. (H.P.)	Nos résultats (V.G.)
Pd (niveau de Fermi)	0,0	0,0			0,0
Pd $3d_{5/2}$	335,2	335,2			335,4
Au $4f_{7/2}$	83,8	84,0	84,0	$84,00 \pm 0,01$ (5)	84,0
Ag $5p_{3/2}$	573,0	573,0			573,3
Ag $3d_{5/2}$	368,2	368,2			368,3
Pt $4f_{7/2}$	71,1	71,2	71,2		71,3
C 1s (graphite)	284,3	284,4	284,4	$284,68$ (37)	284,5
Cu 3s	122,9	122,4			122,5
Cu $2p_{3/2}$	932,8	932,2			932,8

## III.2. Mesure et atténuation de l'effet de charge

L'existence de l'effet de charge dans les échantillons non conducteurs provient du fait que les vacances créées par photoémission ne sont pas toutes neutralisées par les électrons secondaires et par écoulement de charges. Il y a alors établissement d'un équilibre correspondant à l'existence de charges positives à la surface de l'échantillon. Les charges ralentissent les électrons émis et ce potentiel se traduit par un déplacement des pics de photoélectrons vers les basses énergies cinétiques et un élargissement de ceux-ci dû à l'existence de gradients de charges à la surface. Ces charges pourraient avoir des effets secondaires comme la courbure des niveaux électroniques vers la surface, ce qui perturberait les mesures. L'intensité du potentiel de Volta induit par les charges positives est caractéristique de la résistivité de l'échantillon mais aussi de ses dimensions, du flux de photons et de la géométrie de détection qui conditionne le flux d'électrons secondaires. Il est possible d'agir sur ces facteurs pour diminuer l'effet de charge.

Pour mesurer l'effet de charge, on utilise un étalon, en quantité la plus faible possible pour ne pas perturber le système et mis en contact électrique avec l'échantillon. Le carbone de contamination provenant de l'huile des pompes, utilisé avec succès par le groupe d'Uppsala dans les premiers spectromètres, n'existe pratiquement plus dans les installations actuelles dotées d'un vide propre; les mesures étaient alors relatives. Il est souhaitable d'utiliser un étalon conducteur dont les raies sont bien connues et très peu réactif chimiquement. Les plus utilisés sont l'or et le palladium. Pratiquement, il faut évaporer une faible quantité d'or au centre de l'échantillon. Les îlots (38) créés sont supposés être au même potentiel et en équilibre thermodynamique avec la surface de l'échantillon. La mesure des niveaux de l'or permet de trouver les énergies caractéristiques de l'échantillon. La différence entre les énergies de l'or évaporé sur l'échantillon et celles de l'or massique mesurées préalablement, traduit alors les conséquences de l'effet de charge et, éventuellement, d'un non alignement des niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre.

La figure 8 montre un exemple de calibration des énergies du quartz où les niveaux de l'or évaporé sur l'échantillon se distinguent de ceux du support métallique doré et permettent de visualiser directement l'intensité de l'effet de charge. Cette technique est satisfaisante lorsqu'on a des échantillons massifs dont la surface est propre. Si l'on utilise des échantillons en poudre les résultats sont moins reproductibles. Il faut alors s'assurer, chaque fois, que l'étalon est en bon contact électrique avec l'échantillon. Certains auteurs pré-

conisent alors l'utilisation d'étalons internes mélangés intimement au composé à mesurer (pour une discussion plus détaillée de ces problèmes, voir la référence 34).

Il existe au moins deux techniques pour diminuer l'effet de charge. La première est de préparer l'échantillon sous forme de couche ultra-mince. On peut, par exemple, l'évaporer, s'il se prête à ce traitement, ou bien s'il s'agit d'un oxyde, le faire croître à la surface d'un métal. Sur le tableau III, on a rassemblé les énergies des photoélectrons et des électrons Auger caractéristiques du fluorure de magnésium étudié sous forme de couche mince et de poudre pastillée. Dans le

Tableau III.

Énergies caractéristiques du  $MgF_2$  préparé en couche mince et sous forme de poudre pastillée (en eV).

	Couche mince (effet de charge pratiquement nul)	Poudre pastillée (effet de charge = 4 eV, étalon : palladium)	Énergie moyenne ( $\pm 0,3$ eV)
Mg 1s	1 305,9	1 305,5	1 305,7
Mg 2s	90,3	90,6	90,45
Mg 2p	51,7	52,0	51,85
Mg $KL_{23}L_{23}$	1 177,3	1 176,9	1 177,1
F 1s	686,4	686,7	686,55
F 2s	31,0	31,3	31,15
F $KL_{23}L_{23}$	653,2	652,7	653,45

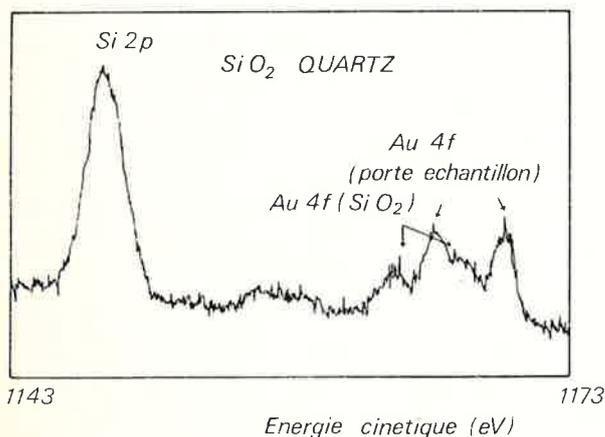


Figure 8. Spectre du niveau Si  $2p$  et des électrons Au  $4f$  correspondant à une faible quantité d'or évaporé sur un échantillon de quartz soumis à un effet de charge. On distingue les électrons Au  $4f$  du porte-échantillon métallique.

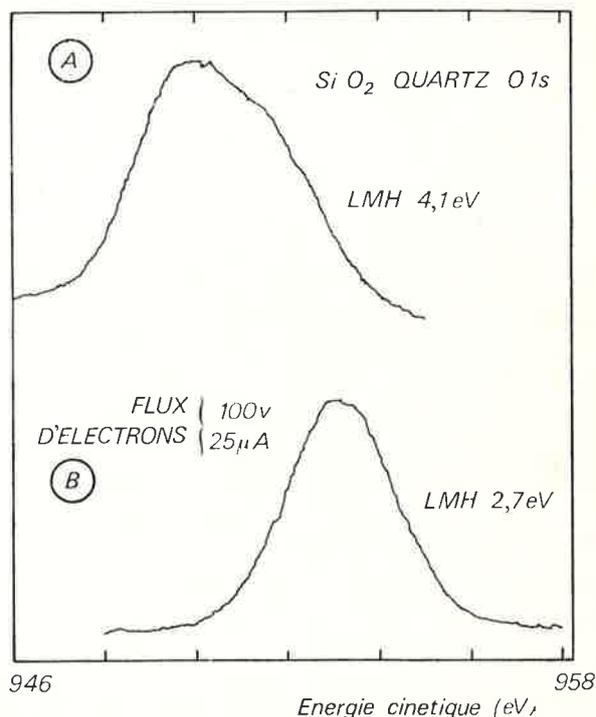


Figure 9. Effet d'un flux d'électrons de faible énergie sur le signal O 1s du quartz.

premier cas, l'effet de charge est nul, dans le second il est évalué à 4 eV, en utilisant le palladium comme étalon. Les énergies absolues concordent à 0,3 eV près, ce qui, compte tenu de l'influence possible du substrat pour la couche mince et des incertitudes amenées par la méthode de calibration pour la poudre, est satisfaisant. Le comportement différent des électrons Mg 1s de faible énergie cinétique est lié à un effet instrumental dû à l'intensité de l'effet de charge.

Une autre technique pour diminuer l'effet de charge, applicable dans tous les cas, consiste à envoyer sur l'échantillon, pendant la mesure, un flux d'électrons de faible énergie. Un réglage approprié du flux et de l'énergie des électrons permet, pratiquement, d'annuler l'effet de charge en réduisant sensiblement la largeur des signaux. Le bon contact entre l'étalon et l'échantillon est en même temps vérifié si leurs pics respectifs subissent les mêmes déplacements. La figure 9 illustre l'effet d'un flux d'électrons sur le signal 0 1s, large et dissymétrique correspondant à un échantillon de quartz caractérisé par un très grand effet de charge obtenu à la suite d'un violent décapage ionique.

### III.3. État de surface de l'échantillon

La profondeur d'extraction des électrons analysés est de 10 à 20 Å. Pour avoir les signaux les plus intenses possibles et reflétant le mieux les propriétés de volume de l'échantillon, il faut avoir la surface la plus propre possible. Pour les métaux il n'y a pas de problème, des cycles comprenant oxydation puis réduction, à haute température, décapage avec des ions Ar<sup>+</sup> et recuit permettent d'avoir une surface propre.

Pour des composés chimiques plus complexes et moins stables, un léger décapage ionique, suivi d'un recuit peut être satisfaisant. Il faut, néanmoins, se méfier des effets du décapage ionique qui n'est pas toujours homogène. De plus, il peut modifier complètement l'état chimique de certains composés peu stables. Il est alors quelquefois préférable de casser l'échantillon ou de l'abraser mécaniquement dans le vide ou sous atmosphère inerte. Si le composé à étudier ne peut se trouver que sous forme de poudre, il est important de lui assurer une pureté maximale. Malgré cela, il se produit souvent des réactions superficielles, observées par E.S.C.A. et non par des méthodes classiques comme par exemple la diffraction X, qui gênent les mesures. De toute manière, les signaux sont moins intenses que dans le cas d'échantillons massiques et l'on ne peut pas toujours s'affranchir des composés oxygénés et carbonés de contamination.

### III.4. Traitement des spectres

Il est de plus en plus fait appel aux moyens offerts par les calculateurs pour acquérir les données et surtout pour traiter numériquement les spectres. Il est ainsi possible de lisser les spectres, de séparer les différentes composantes d'un même signal, et aussi d'améliorer artificiellement la résolution en enlevant la contribution de la fonction appareillage. Pour résoudre un pic en plusieurs composantes, nous utilisons une méthode itérative (39) basée sur une procédure de moindres carrés. Elle consiste à fixer le nombre de composantes et les valeurs approximatives des paramètres définissant leurs formes et à faire varier ceux-ci pour obtenir, par itérations successives, le spectre calculé s'ajustant le mieux au spectre expérimental. Le niveau

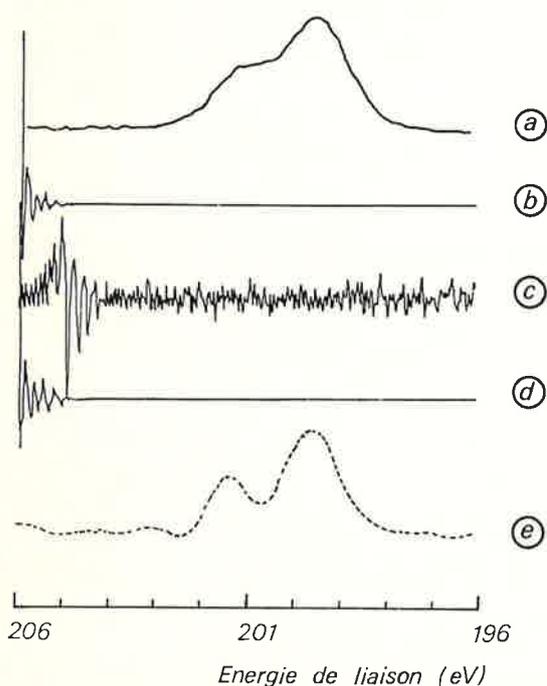


Figure 10. Amélioration de la résolution sur le doublet Cl 2p par déconvolution au moyen de transformées de Fourier (39).

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**

Si  $2p$  de SiO (Figure 5) a ainsi été déconvolué en deux gaussiennes non symétriques et un fond non linéaire. Les raies déconvoluées sont alors caractéristiques des propriétés du niveau mesuré mais aussi fonction de l'appareillage.

Il existe au moins deux méthodes de déconvolution pour enlever la contribution de la fonction appareillage d'un spectre expérimental (40). La première est une méthode itérative très simple dans son principe (40). Elle a été utilisée entre autres par Ebel et al. (41) et Wertheim (42) pour traiter des spectres de bandes de valence. La seconde basée sur l'utilisation des propriétés des transformées de Fourier, semble plus puissante mais aussi plus délicate à mettre en œuvre. Un exemple de ses capacités est donné sur la figure 10. Il s'agit de l'amélioration de la résolution sur un spectre Cl  $2p$  dû à Bremser (42). En (a) on a fait figurer le spectre original, en (b) le même transformé dans le domaine du temps, en (c) on a la fonction appareillage dans le domaine du temps, en (d) le spectre (b) filtré au moyen du spectre (c) et en (e) le spectre (d) transformé dans le domaine des énergies. On constate une amélioration spectaculaire de la résolution. C'est une méthode encore peu employée en E.S.C.A. Son utilisation n'est pas aisée car elle est sensible aux fluctuations statistiques des spectres, de plus, et cela est vrai dans tous les cas, la déconvolution dépend de la forme du fond soustrait et nécessite une bonne connaissance de la fonction appareillage.

## Bibliographie

- (1) A. Many, Y. Goldstein et N. B. Grover, *Semiconductor Surfaces*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1965.
- (2) J. Bourasseau, Thèse spécialité, Univ. Lyon, 1972.
- (3) C. J. Vesely, D. W. Langer et R. L. Hengehold, *Electron Spectroscopy*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1972, p. 535.
- (4) J. Sharma, R. H. Staley, J. D. Rimstidt, H. D. Fair et T. F. Gora, *Chem. Phys. Lett.*, 1971, 9, 564.
- (5) L. Rey, R. A. Pollak, F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk et D. A. Shirley, *Phys. Rev.*, 1974, B9, 600.
- (6) G. Hollinger, J. Tousset et Tran Minh Duc, *Tetrahedrally Bonded amorphous Semiconductors*, A.I.P. Conference, Proceedings No 20, New York, 1974.
- (7) J. Hedman, Y. Baer, A. Berndtsson, M. Klasson, G. Leonhardt, R. Nilsson et C. Nordling, *J. Electron Spectrosc.*, 1972, 1, 101.
- (8) A. F. Carley, R. W. Joyner et M. W. Roberts, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 27, 580.
- (9) P. Ascarelli et G. Missoni, *Int. Conference on Electron Spectrosc.*, Namur, 1974 (à publier dans *J. Electron Spectroscopy*).
- (10) K. Jorgensen et H. Berthou, *Matematisk-Fysiske Medd.*, 1972, 38.
- (11) N. J. Shevchik, J. Tejada et M. Cardona, *Phys. Rev.*, 1974, B9, 2627.
- (12) a) J. T. Yates, T. E. Madey et N. E. Erickson, *Surface Sci.*, 1974, 43, 257; b) T. E. Madey, J. T. Yates et N. E. Erickson, *Surf. Science*, 1974, 43, 526; c) J. T. Yates et N. E. Erickson, *Surf. Science*, 1974, 44, 489.
- (13) N. E. Erickson, *J. Vacuum Sci. Technol.*, 1974, 11, 226.
- (14) P. R. Norton, *Surf. Sci.*, 1974, 44, 624.
- (15) N. D. Lang et W. Kohn, *Phys. Rev.*, 1971, B3, 1215.
- (16) a) R. M. Friedman, R. E. Watson, J. Hudis et M. L. Perlman, *Phys. Rev.*, 1973, B8, 3569; b) R. M. Friedman, J. Hudis, M. L. Perlman et R. E. Watson, *Phys. Rev.*, 1973, B8, 2433.
- (17) U. Gelius, *Physica Scripta*, 1974, 9, 133.
- (18) D. J. Stuckel, T. C. Collins et R. N. Euwema, *Electron Density of States Nat. Bur. Standards, Special Publication No 323*, Washington, 1971, p. 93.
- (19) N. J. Shevchik, J. Tejada, M. Cardona et D. W. Langer, *Phys. Stat. Sol.*, 1973, B 59, 87.
- (20) U. Gelius, P. F. Heden, J. Hedman, B. J. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling et K. Siegbahn, *Physica Scripta*, 1970, 2, 70.
- (21) D. A. Shirley, *Adv. Chem. Phys.*, 1973, 23, 85 et références citées.
- (22) Par exemple, A. G. Picken et W. Van Gool, *J. Mater. Sci.*, 1969, 4, 95.
- (23) J. Tejada, M. Cardona, N. J. Shevchik, D. W. Langer et E. Schön-herr, *Phys. Stat. Sol.*, 1973, B 58, 189.
- (24) G. Hollinger, P. Kumurdjian, J. M. Mackowski, P. Pertosa, L. Porte et Tran Minh Duc, *Int. Conference on Electron Spectroscopy*, Namur, 1974 (à paraître dans *J. Electron Spectroscopy*).
- (25) L. Ley, S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely, R. A. Pollak et D. A. Shirley, *Phys. Rev.*, 1973, B8, 2392.
- (26) D. A. Shirley, *Chem. Phys. Lett.*, 1972, 16, 220.
- (27) S. P. Kowalczyk, L. Ley, F. R. McFeely, R. A. Pollak et D. A. Shirley, *Phys. Rev.*, 1974, B9, 381.
- (28) D. W. Davis, Thèse, Berkeley, 1973.
- (29) J. E. Demuth et D. E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.*, 1974, 32, 1123.
- (30) P. H. Citrin et D. R. Hamann, *Chem. Phys. Lett.*, 1973, 22, 301.
- (31) C. D. Wagner et P. Biloen, *Surf. Sci.*, 1973, 35, 82.
- (32) L. Ley, S. P. Kowalczyk, R. A. Pollak et D. A. Shirley, *Phys. Rev. Lett.*, 1972, 29, 1088.
- (33) T. H. Di Stefano et D. E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.*, 1971, 27, 1560.
- (34) G. Johansson, J. Hedman, A. Berndtsson, M. Klasson et R. Nilsson, *J. Electron Spectroscopy*, 1973, 2, 295.
- (35) G. Schön, *J. Electron Spectrosc.*, 1972, 1, 377.
- (36) W. P. Dianis et J. E. Lester, *Anal. Chem.*, 1973, 45, 1416.
- (37) F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, L. Ley, R. G. Cavell, R. A. Pollak et D. A. Shirley, *Phys. Rev.*, 1974, B9, 5268.
- (38) R. W. Pashley, *Adv. Phys.*, 1974, 14, 327.
- (39) R. D. Fraser et E. Suzuki, *Spectral Analysis*, Marcel Dekker Inc., New York, 1970, p. 171.
- (40) A. F. Jones et D. L. Missell, *J. Phys.*, 1970, A 3, 462 et références citées.
- (41) H. Ebel et N. Gurker, *Int. Conference on Electron Spectroscopy*, Namur, 1974 (à paraître dans *J. Electron Spectroscopy*).
- (42) G. K. Wertheim, D. N. E. Buchanan, N. V. Smith et M. M. Traum, *Phys. Rev. Lett.*, 1974, 49 A, 191.
- (43) W. Bremser, *Topics in Current Chem.*, 1973, 36, 1.

## Enseignement assisté et simulation en analyse qualitative minérale

par Jean-Jacques Kessis,  
Jean Martin  
et Jean-Pierre Ciabrini  
(Laboratoire « Ordinateur pour étudiants », Université Paris 7, 2, place Jussieu, 75221 Paris Cedex 05)



J.J. Kessis

Dans le cadre d'un enseignement de Chimie minérale en seconde année du premier cycle scientifique, il est apparu intéressant d'expérimenter l'insertion de l'ordinateur. Dans le programme de l'Unité de Valeur en cause, c'est spécifiquement à l'analyse des cations en solution que nous nous sommes intéressés. La méthode classique, dichotomique, avec séparation en groupes, est employée en Travaux Pratiques.

Il n'est peut-être pas inutile, avant toute référence à l'ordinateur, d'expliquer le choix de cette méthode « démodée » plutôt que des méthodes non systématiques qui appliquent d'emblée à la liqueur primitive un réactif spécifique du cation recherché. Il est certain que ces dernières, plus récentes et sans doute plus rapides, peuvent être préférées lorsqu'il s'agit d'« instruire » des analystes spécialisés. Mais l'emploi assez stéréotypé de complexants et de réactifs organiques rares ne nous paraît guère de nature à élucider les phénomènes de la chimie des solutions ioniques.

Par ailleurs, les séparations successives aboutissant, aux extrémités de l'arborescence, à des fractions pures, nous semblaient pouvoir renforcer un esprit de logique et de méthode qu'on croirait acquis depuis l'enfance si l'expérience de l'enseignement ne le démentait quotidiennement.

Cela dit, les résultats de l'enseignement traditionnel — travaux dirigés et travaux pratiques — tels qu'ils apparaissaient lors du contrôle continu, ne répondaient pas entièrement à ces espérances. Sans doute la brièveté des semestres universitaires et la multiplicité des centres d'intérêt des étudiants y étaient-elles pour quelque chose. En tout cas, l'analyse était souvent pratiquée comme une « recette » suivie pas à pas sur le photocopie tandis que les implications chimiques fondamentales n'étaient pas plus ressenties que l'articulation logique de la méthode. C'est dans l'espoir de donner aux étudiants une vision moins « terre à terre » des phénomènes que l'insertion de l'ordinateur a été entreprise dans cet enseignement.

### 1. Dialogues d'enseignement assisté

Pour améliorer la compréhension des phénomènes chimiques fondamentaux, nous avons fait appel aux possibilités de programmation didactique en Langage Auteur offertes par le Système de l'O.P.E., à l'élaboration duquel l'un de nous a participé. Ce système, et notamment les divers programmes évolués d'Analyse de Réponse qui font son originalité, a déjà été décrit à plusieurs reprises au cours de son développement entrepris en 1967. Dans l'état actuel de son évolution (1), il permet la construction de Dialogues très souples et très ouverts, présentant les avantages classiques de la Programmation Didactique sur Ordinateur : adaptation à la cadence de l'étudiant, correction spécifique et immédiate de ses erreurs, trajet personnalisé apportant à chacun les compléments d'information dont il a besoin ; états statistiques enfin qui offrent à l'enseignant un instrument de mesure précieux des résultats de son activité. L'Analyse Verbale, qui a été choisie ici, permet de prendre en compte un vaste ensemble combinatoire de réponses possibles, autorisant ainsi une réponse assez libre de la part de l'étudiant, à l'exclusion de tout choix multiple.

L'ensemble comporte sept Dialogues (un Dialogue correspond à un temps d'interaction au terminal d'une à deux heures, selon la cadence de l'étudiant) dont le premier concerne les Essais Préliminaires et les deux suivants les Principes de la Séparation en Groupes; trois autres concernent l'Analyse Interne des Différents Groupes.

Les principaux points de chimie fondamentale soulignés au cours de ces dialogues sont les suivants : Produit de solubilité et influence du pH ; séparations par déplacement ; coloration et structure électronique des Éléments de Transition ; complexes ; utilisation des propriétés chimiques caractéristiques.

Des diapositives présentées automatiquement illustrent les textes, ce qui est important dans un enseignement présentant des aspects pratiques.

Une question délicate est celle du point d'insertion des passages sur ordinateur dans l'enseignement traditionnel : Les nôtres ont été conçus pour s'insérer après les Travaux Dirigés et les Travaux Pratiques, agissant ainsi à la fois comme complément d'enseignement, évaluation des connaissances et des lacunes, correction des erreurs et incitation à la réflexion fondamentale. Les États Statistiques en sont le sous-produit, utilisable pour améliorer à la fois l'enseignement traditionnel et les Dialogues eux-mêmes.

## 2. Système de simulation

La conduite d'une analyse en Travaux Pratiques demande environ quatre heures. Cela explique en partie le manque de perception globale par les étudiants d'un processus trop étendu dans le temps ; il ne leur est pas possible, en outre, d'acquérir une pratique suffisante au cours des quelques séances consacrées à l'Analyse Qualitative. Il paraissait donc utile de mettre en œuvre une Simulation permettant d'exécuter rapidement (dix minutes par liqueur) et sans être arrêté par des difficultés manipulatoires, de nombreuses analyses sur des liqueurs inconnues variées. Nous en attendions une meilleure compréhension de la logique de la méthode, et une pratique visuelle, grâce à l'emploi de diapositives, des différentes réactions caractéristiques.

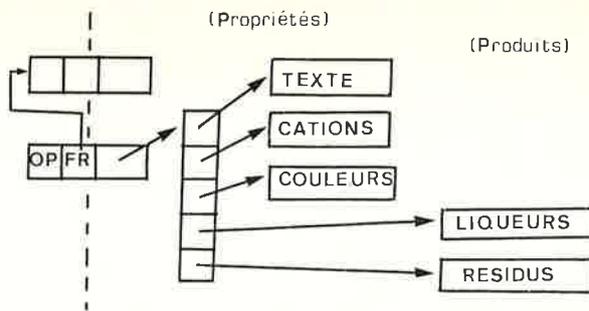
La question de la place de la simulation dans notre enseignement ne se pose pas vraiment : il est clair qu'elle doit se situer immédiatement avant la première séance de travaux pratiques. On peut espérer éviter ainsi, lors du passage au Laboratoire qu'il n'est évidemment pas question de supprimer, les erreurs et tâtonnements du comportement « culinaire » précédemment observé, et l'incompréhension que ce comportement manifeste.

### Architecture du sous-système

D'autres paramètres, tels que les degrés d'activité relatifs de l'étudiant et du Système en cours de Simulation, sont moins faciles à fixer a priori. C'est pourquoi la réalisation devait présenter une certaine souplesse à ce niveau. Aussi, plutôt que de programmer la simulation rigide d'un processus particulier, un véritable Sous-Système de Simulation a été construit. De conception modulaire, il exploite un programme écrit dans un Langage spécialisé (L.S.). Ce langage a été conçu pour décrire toute méthode d'analyse chimique systématique reposant sur les séparations successives, et pourrait sans doute s'étendre à d'autres processus dichotomiques similaires.

Programmé en Langage Assembleur 360, le Sous-Système est articulé autour d'un interpréteur (Figure 1), lui-même en relation, par l'intermédiaire d'un module d'Interface,

## PROGRAMME L.S. LISTES STATIQUES . LISTES DYNAMIQUES



avec le Système Général de l'O.P.E., dont il utilise les services en matière de télécommunications et de multiplexage des messages. La Simulation est ainsi simultanément disponible, en réponse à une commande appropriée (\*ANA), sur tous les terminaux, locaux ou éloignés, qui se trouvent connectés. Il est préférable, mais non indispensable que chaque terminal soit muni d'un passeur de diapositives.

La fonction des divers modules en relation avec l'Interpréteur sera précisée dans ce qui suit.

### Le langage spécialisé

La mise sur ordinateur d'un processus arborescent paraît immédiate. Il faut cependant voir que la suite d'actions d'une analyse ne se ramène pas exactement à un programme au sens de l'informatique. En effet, si le parcours de l'information, linéaire, est finalement très analogue, avec des tests et des sauts, il est accompagné d'un flux de matière qui peut être ramifié, et qui subit des transformations.

Il s'agit donc de réduire la méthode d'analyse à une suite d'actions. Il est certain que cela ne va pas sans schématisation. Ainsi, on peut dire qu'il y a séparations successives le long d'un parcours arborescent, dont les extrémités libres représentent des fractions pures, ne pouvant contenir qu'un seul des ions recherchés ; la fraction pure est alors soumise à un ensemble de tests spécifiques de cet ion, ensemble que l'on peut représenter par une action unique, l'instruction Test (T), ayant comme opérandes la fraction pure considérée, l'ion recherché et éventuellement une adresse de saut permettant de ne pas exécuter certaines des actions suivantes du programme qui sont superflues si le test s'avère négatif. Par exemple, si le Test concernant le Cuivre s'avère négatif, il est inutile de complexer l'ion  $Cu^{++}$  par le Cyanure avant la recherche du Cadmium. En réalité, la détermination n'est pas si localisée : au laboratoire, de nombreuses inférences annoncent la présence de certains ions avant leur caractérisation finale.

Comme dans toute modélisation, certains aspects contingents ont disparu. Mais l'étudiant pourra retrouver en Travaux Pratiques toute la complexité des situations réelles.

Il est intéressant de remarquer que dans ces conditions la méthode se réduit à un très petit nombre d'actions élémentaires, les Instructions. Chaque Instruction est contenue dans un mot-machine qui comporte (figure 2) un code opération (OP), l'indication de la fraction (FR) sur laquelle l'instruction agit (cette fraction ayant été créée par une instruction précédente, FR est en réalité un pointeur sur celle-ci, accompagné d'un indicateur binaire d'état physique : liquide ou précipité) et généralement un chaînage vers des informations complémentaires, organisées selon les techniques classiques de traitement de Listes.

L'instruction fondamentale est celle de Séparation (code opération S) ; la structure des informations associées est celle représentée sur la figure 2. Le chaînage permet d'accéder à des Listes Statiques exprimant les propriétés chimiques en jeu : nom du réactif employé, cations susceptibles de précipiter et couleurs des fractions solides produites. L'interprétation de l'instruction — l'exécution de l'action chimique — crée, dans une zone dynamique, d'autres listes dont le contenu dépend de la Liqueur Primitive analysée. Ces listes expriment l'état du flux de matière après l'action chimique de précipitation, c'est-à-dire la composition de la fraction solide produite et celle de la fraction liquide surnageante.

Le Groupage (G) est une instruction dont la logique est identique. Il marque les grandes articulations en groupes de la méthode. Le Mécanisme du Complexage (C) diffère peu de celui de la Séparation : tout se passe comme si les ions concernés, devenus inaccessibles, étaient retirés de la solution sans production d'une fraction solide.

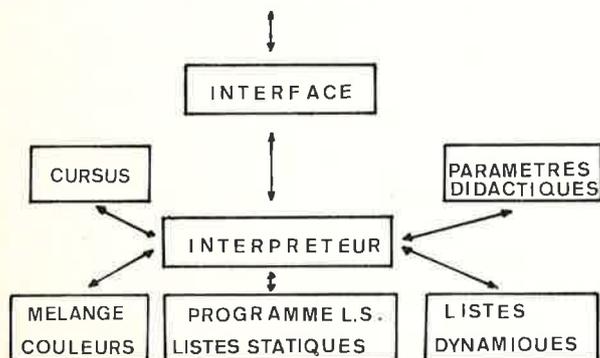
L'instruction Test a déjà été décrite. Des instructions de saut inconditionnel (B) et conditionnel (J) existent. Une instruction Axiome (A) amorce le programme ; elle est en relation avec la Liste décrivant la Liqueur Primitive.

Les instructions du L.S. ont été implantées en faisant usage du Langage de création de Macro-Instructions associé à l'Assembleur 360.

### Les modules d'options didactiques

L'interpréteur est susceptible de réaliser une analyse, à partir d'une Liqueur Primitive donnée, de façon entièrement automatique. Les actions successives seront imprimées sur le terminal, et les vues associées correspondantes projetées. Évidemment, il est préférable de choisir des modes d'interaction où l'étudiant est plus actif, et cela est possible en fixant les « paramètres didactiques » à l'aide du module de ce nom. Dans une première expérimentation, nous avons choisi de faire exécuter par l'Automate les diverses Séparations, laissant à l'étudiant le soin d'effectuer, à l'aide de commandes convenables, les Tests Spécifiques qui s'imposent. En cas de choix correct, une vue décrivant ces tests est envoyée, ce qui accoutume l'étudiant aux aspects visuels de la méthode. Une autre option qu'il vaut mieux laisser ouverte et ajuster par l'expérience en fonc-

### SYSTEME GENERAL

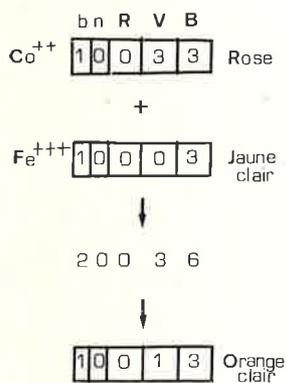


tion de l'auditoire est celle de la séquence d'enseignement, c'est-à-dire ici du choix des liqueurs successives présentées à l'étudiant au cours d'une séance de simulation. C'est le rôle du module « cursus » qui permet de choisir le nombre de cations présents dans les liqueurs successives, et la nature de ces cations. On peut également fixer seulement le nombre d'ions, les liqueurs étant alors tirées au hasard; on peut également combiner les deux modes.

### Le mélange des couleurs

Au cours de l'analyse, les diverses fractions solides ou liquides qui apparaissent sont constituées de mélanges de produits colorés. L'Automate doit pouvoir rendre compte de la couleur résultante de tels mélanges, quel que soit le nombre des produits. Cette exigence particulière de notre simulation pose un problème qui n'est pas sans intérêt, dans la mesure où l'on ne peut plus se contenter d'un codage arbitraire des couleurs: il faut faire appel à un modèle physique représentant les propriétés des corps colorés.

Les phénomènes physiques en cause sont connus (2), quoique diversement décrits en raison de la variabilité du vocabulaire et des systèmes de représentation. La couleur des corps résulte de leur absorption inégale dans les différentes régions du spectre. On dit que les mélanges sont *soustractifs*: ce sont les absorptions qui s'ajoutent, contrairement à ce qui se passe pour les mélanges de lumières. Cela est bien connu dans l'Imprimerie et dans la Peinture, où il en résulte un certain assombrissement global; cette constatation est d'ailleurs l'un des fondements théoriques de l'Impressionnisme. On a choisi ici de coder la *teinte* par l'absorption, notée de 0 à 3, dans trois secteurs du spectre: rouge, vert, bleu. Ce n'est pas le seul facteur physique à considérer: le *degré de pureté* (couleur pure: 0; lavée de blanc: 1) et la *clarté* (clair: 0; foncé: 1) sont également codés. Chaque couleur est ainsi représentée par un octet. Ce codage minimal reste suffisamment nuancé pour le but recherché. Le mélange de plusieurs couleurs est alors obtenu par l'addition verticale des cinq régions de l'octet, suivie d'une normalisation qui produit un octet résultant à partir duquel le nom de la couleur obtenue est décodé.



Des aménagements ont été apportés pour tenir compte, d'une part de légères différences de comportement entre les liquides et les solides opaques, et d'autre part des curieuses propriétés du vocabulaire usuel dans ce domaine. Par exemple, une couleur à la fois *lavée* et *foncée* est dite techniquement *rabattue*; ce terme non courant ne serait pas parlant; une approximation est *grisâtre* qui est bien compris pour les couleurs froides, mais choqué pour un rouge rabattu, qui sera plutôt dit *brunâtre*.

Le module réalisé selon ces principes rend bien compte des phénomènes pratiquement observés, ce qui autorise les étudiants à pratiquer, comme au Laboratoire, des observations globales qui guident leur analyse.

### 3. Résultats pédagogiques

Après une première expérimentation à petite échelle en 1974 avec des volontaires, notre système a été intégré dans le cursus (unité de valeur DD 212) en 1975. Notre idée de base était de dissocier les trois ordres de difficultés que rencontrent les étudiants dans ce type d'enseignement; à savoir, perception de la structure logique globale de la méthode d'une part, problèmes pratiques de manipulation d'autre part, justification des procédés d'analyse par la Chimie Fondamentale enfin. C'est pourquoi nous avons conçu notre enseignement intégré en trois étapes: passage sur ordinateur en simulation; travaux pratiques au laboratoire (il n'est pas question de réduire cette phase indispensable); enfin, réflexion sur la Chimie au moyen de Dialogues d'Enseignement assisté.

Pour cette première année d'utilisation en vraie grandeur, et à des fins d'expérimentation, une partie seulement des étudiants (36) a pratiqué la Simulation (Groupe S) dès le 10 avril.

Chacun d'entre eux a réalisé en moyenne quatre analyses simulées sur des liqueurs préparées ou tirées au hasard. Groupés en binômes sur les terminaux, les étudiants ont manifesté une grande activité, apparemment stimulés par l'aspect « jeu de découverte » du système de simulation. Les Travaux Pratiques d'Analyse qualitative se sont déroulés du 14 avril au 29 mai. Les autres étudiants (44) (groupe T) sont passés en Dialogues d'Enseignement assisté les 15 et 16 mai.

On peut donc considérer ce second groupe comme un groupe témoin en ce qui concerne les résultats du passage en Simulation, estimés lors des premières séances de Travaux Pratiques. Conformément à notre attente, la dissociation de l'aspect logique (en simulation) de l'aspect pratique (aux T.P.) et la rapidité des analyses simulées ont donné aux étudiants du groupe « Simulation » une vue globale de la méthode arborescente; cela leur a permis de commencer immédiatement leur analyse en ne demandant que des renseignements opératoires, alors que dans le groupe « Témoin », le comportement habituel de tâtonnement incompréhensif (en suivant le polycopié comme une recette de cuisine) se manifestait, avec de nombreux appels aux enseignants.

Il n'était évidemment pas question de laisser le groupe témoin sans aide pour les besoins de l'expérience. C'est pourquoi les résultats chiffrés des analyses sont biaisés et marquent assez peu la différence importante dans la performance initiale: Groupe S: 45% de résultats totalement exacts.

Groupe T: 30% de résultats totalement exacts.

Plus significative est la différence de durée moyenne de l'analyse. Les liqueurs inconnues ont été analysées dans le groupe T en un temps moyen de quatre heures; dans le groupe S, les étudiants ont terminé en moyenne en 2 h 30, ce qui leur a permis de rechercher en outre les anions et d'analyser complètement une seconde liqueur inconnue.

Le passage en Dialogues d'Enseignement Assisté, conçu pour faire réfléchir les étudiants sur les aspects de Chimie Fondamentale de la méthode, est encore trop récent

pour qu'on en tire des impressions autres que subjectives.

L'enseignement assisté par ordinateur apporte ici paradoxalement une certaine personnalisation du travail en s'adaptant à la cadence et au niveau individuels. Comme en simulation, on constate ici un comportement plus actif et plus intelligent des étudiants concernés; cela est souvent difficile à obtenir par d'autres moyens, compte tenu de la brièveté des semestres, du nombre des étudiants et de la dispersion de leurs activités.

On se pose parfois la question de la réaction des étudiants en face d'un système informatique d'enseignement. Huit ans d'expérimentation à l'OPE nous ont montré qu'il s'agissait là d'un faux problème: l'apprentissage de l'interaction au clavier est vite fait, et le dialogue s'établit très naturellement entre l'étudiant à son terminal et les programmes didactiques. La conception de ces programmes fait appel à la fois à la compétence scientifique et au sens pédagogique des enseignants; une expérience de l'enseignement traditionnel est indispensable.

### Conclusion

L'expérience est loin d'être terminée. Si le système de simulation est au point, on peut envisager des versions plus élaborées. Du travail reste à faire en matière de matériel audio-visuel (diapositives). Les sept dialogues qui ont été rédigés (qui représentent en moyenne dix heures d'enseignement assisté) devront être perfectionnés en analysant les résultats enregistrés de l'interaction au terminal.

Les résultats déjà obtenus nous incitent à poursuivre dans la même voie. L'observation des étudiants, au niveau d'un C4 par exemple, met en évidence de graves lacunes dans leur formation de base en Chimie. Ces lacunes sont très variables en localisation et en importance d'un étudiant à l'autre en raison sans doute des variations personnelles et de la souplesse actuelle des cursus. Un recyclage traditionnel de type collectif ne peut résoudre cette difficulté. Il apparaît donc plus efficace de mettre à la disposition des étudiants un système d'enseignement adaptatif susceptible de répondre de façon personnalisée à leurs besoins.

Nous comptons faire usage des moyens visuels disponibles en liaison avec l'ordinateur: projecteur de diapositives et écran cathodique à mémoire. Ce dernier appareil se prêtera particulièrement à la simulation des phénomènes physico-chimiques.

Dans le prolongement de la présente expérience, nous examinerons d'abord les phénomènes intervenant dans les solutions ioniques (pH, solubilité, oxydoréduction, constantes de stabilité). D'autres développements sont envisagés par la suite.

### Remerciements

Ce travail a été soutenu en 1973-1974 par le service de la Renovation Pédagogique de l'Enseignement Supérieur (Secrétariat d'État aux Universités).

Nous tenons à remercier par ailleurs M. Gunot, Mlle Hugues et Mme Petitjean pour leur aide matérielle, notamment dans la préparation des documents visuels.

### Bibliographie

- (1) Adam, Jacoud, Jacques, Kessis, Pelle-treau, Penné, Rambaut, Toulouse. A Current CAI Project: The OPE System. IFIP 74, Stockholm-North-Holland Publishing Company, 1974.
- (2) Deribéré, *La Couleur*, P.U.F., Paris, 1964.

## Naissance et premiers développements de la calorimétrie chimique

par Henri Tachoire

(Laboratoire de thermochimie, Université de Provence, 13331 Marseille Cedex 3)

Le problème de la nature de la chaleur, l'étude du phénomène de combustion constituent l'un des principaux sujets de réflexion de beaucoup de philosophes et de scientifiques du XVIII<sup>e</sup> siècle.

La plupart des grands chimistes se sont intéressés à la mesure des quantités de chaleur, Boerhaave, Fahrenheit, Black, père des concepts de capacité calorifique et de chaleur latente, Watt, Crawford, Cavendish, Lavoisier, Dalton... Si, au début du XVIII<sup>e</sup> siècle, il n'existait pratiquement pas d'instrument permettant de mesurer ces quantités, le calorimètre était devenu un appareil opérationnel cent ans plus tard. La calorimétrie est certainement l'une des plus anciennes techniques physicochimiques.

Il est intéressant de noter que l'inexactitude des conceptions théoriques concernant la nature de la chaleur n'a pas contrarié le développement de la technique calorimétrique ni empêché l'introduction du second principe de la thermodynamique contenu implicitement dans le travail publié par Carnot en 1824 (1).

Rappelons que le changement de masse apparent observé dans une réaction de combustion se déroulant au sein d'un système ouvert conduisit Sthal à la théorie du *phlogistique* : les corps combustibles renferment un principe particulier, le phlogistique, qui se transforme en *matière du feu* lorsqu'il est soumis à une élévation de température. Cette matière du feu se dissipe avec flamme (phlox en grec), chaleur et lumière.

En 1779, le développement du concept d'oxydation par Lavoisier suit, de près, la découverte de l'oxygène par Scheele (1771) et Priestley (1774) mais ne voit pas la disparition de la chaleur en tant que fluide, pondérable pour certains, impondérable pour d'autres. Lavoisier développe sa théorie du *calorique* ; tous les gaz, et en particulier l'oxygène, résultent de l'association d'une base pondérable à un fluide impondérable (le calorique). Lavoisier pense que la teneur inégale en calorique est responsable des états solide, liquide et gazeux. Dans une combustion, c'est la libération du calorique qui s'accompagne de la production de chaleur et de lumière.

Le terme calorique est utilisé, pour la première fois, dans le mémoire de Lavoisier, De Morveau, Berthollet et De Fourcroy sur la réforme du langage chimique. Ces auteurs reconnaissant d'ailleurs que « l'avantage de l'expression calorique c'est qu'on peut l'adapter à toutes sortes d'opinions ; (on n'est pas obligé) de supposer que le calorique (est) une matière réelle »...

La ruine de cette théorie ne viendra qu'avec les travaux de Joule concernant l'équivalence travail-chaleur à une époque, 1840, où les dispositifs calorimétriques sont déjà relativement évolués. Mais, vers 1860, plusieurs ouvrages « de référence » accordaient encore la première place à la théorie du calorique déjà combattue par Rumford, avant 1800...

La technique calorimétrique apparaît vers le milieu du XVIII<sup>e</sup> siècle. Le physicien écossais Black, médecin à Glasgow, est probablement l'un des premiers constructeurs d'appareils destinés à mesurer des

quantités de chaleur, cela en pleine ère du phlogistique. Vers 1760, il utilise la méthode des mélanges pour mesurer des capacités calorifiques déjà étudiées qualitativement auparavant par Boerhaave et Fahrenheit.

A la même époque, Black mesure des chaleurs latentes de fusion (l'expression est de lui) et construit (1761) l'un des premiers « calorimètres », simple bloc de glace percé d'un trou : un échantillon de substance, se trouvant à une température donnée, est placé dans ce bloc. Lorsque l'équilibre est atteint, après une vingtaine de minutes, on mesure la quantité de glace fondue en la recueillant à l'aide d'une simple éponge (2).

Vingt ans après, vers 1780, Lavoisier et Laplace développent un calorimètre à glace beaucoup plus élaboré pour mesurer les quantités de chaleurs libérées par les réactions de combustion et par le phénomène de respiration. L'échantillon à brûler (ou l'animal) est placé dans un récipient disposé au sein de deux enceintes concentriques contenant de la glace (fig. 1). Pour entretenir combustion ou respiration, des tuyaux d'aménés de gaz traversent d'abord un échangeur placé dans la glace pilée.

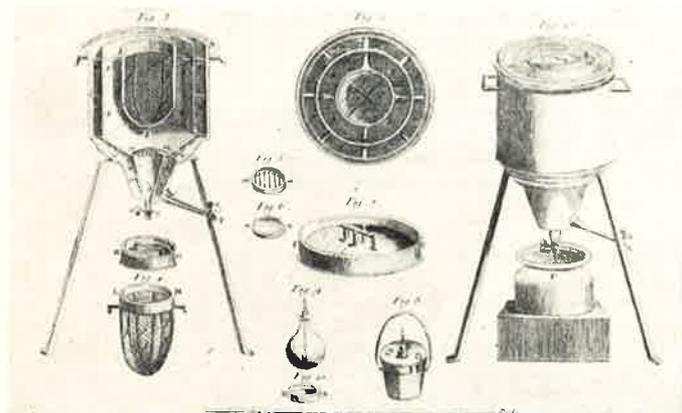


Figure 1. Calorimètre à glace de Lavoisier et Laplace (extrait de 3).

La chambre extérieure joue le rôle d'isolant thermique et c'est la quantité de glace fondue dans la chambre centrale qui sert à repérer la quantité de chaleur libérée exprimée en livres de glace fondues.

Le mémoire publié par Lavoisier et Laplace en 1784 peut être considéré comme l'un des fondements de la méthode thermochimique. L'instrument utilisé est un exemple d'appareil isotherme qui fait intervenir un changement de phase; la température de fonctionnement est imposée, ce qui peut constituer parfois une contrainte (3).

Contemporain de Lavoisier, le physicien anglais Crawford construit l'un des premiers calorimètres à thermomètre : la quantité de chaleur libérée est repérée par l'augmentation de température d'une quantité d'eau connue entourant le vase réactionnel; il s'agit donc d'un appareil non isotherme.

Au début du siècle dernier, Dulong, en France, et Dalton, qui renouvelle la théorie atomique (1803), suivent Lavoisier dans sa conception d'un calorimètre matériel. Dans le domaine de la thermochimie, ils mesurent des capacités calorifiques et des chaleurs de combustion. Dans ce dernier type de mesure, la réaction chimique se déroule sous le fond concave d'un vase contenant une quantité d'eau dont on repère la température (A new system of chemical philosophy, 1808).

A notre connaissance, Dulong n'a jamais décrit son calorimètre. C'est son collaborateur, Cabart, qui l'a fait peu après sa mort (4). Les réactions de combustion, dans un courant d'oxygène, ont lieu à l'intérieur d'un vase de forme parallélépipédique muni d'une vitre à sa partie supérieure. A la sortie du vase réactionnel, le courant gazeux traverse un serpent. L'ensemble (en cuivre) est placé dans un bac contenant une dizaine de litres d'eau, un dispositif d'agitation et deux thermomètres.

Si le carburant est une substance gazeuse, il pénètre dans le vase calorimétrique par une fine tubulure. Si c'est une substance liquide, l'échantillon est placé dans un tube en verre dans lequel plonge une mèche en coton. Les substances solides sont disposées dans des capsules en cuivre ou en platine contenant souvent une matière non combustible dont le rôle est d'éviter « l'agglutination de la chaleur ». On ne sait pas si, dans la majorité des cas, l'allumage avait lieu avant ou après l'introduction de l'échantillon dans le calorimètre.

Pour s'affranchir de toute correction tenant compte des fuites thermiques, Dulong emploie l'artifice proposé par Rumford : la température initiale du liquide calorimétrique est inférieure de quelques degrés à la température ambiante alors que la température finale excède cette même température de la même quantité. Toute correction peut être évitée dans la mesure où les périodes initiales et finales sont sensiblement égales.

C'est Cavendish, Taylor (1723) et Black (1760) qui sont à l'origine de cette calorimétrie par repérage de l'élévation de température d'une certaine masse d'eau. Les premiers, ils ont montré que le niveau du liquide dans le capillaire d'un thermomètre varie linéairement avec la quantité d'eau chaude ajoutée à une quantité donnée d'eau froide (thermomètres à huile et à mercure).

Favre et son collaborateur Silbermann sont également des pionniers dans le domaine de la technique calorimétrique. Une quarantaine d'années avant Berthelot, ils ont développé une branche de cette technique et l'ont utilisée de façon intensive (calorimétrie de combustion, par exemple).

Dans la circulaire 500, publiée par le National Bureau of Standards, en 1952, on relève plus d'une cinquantaine de références concernant certains de leurs travaux réalisés vers 1840 (5).

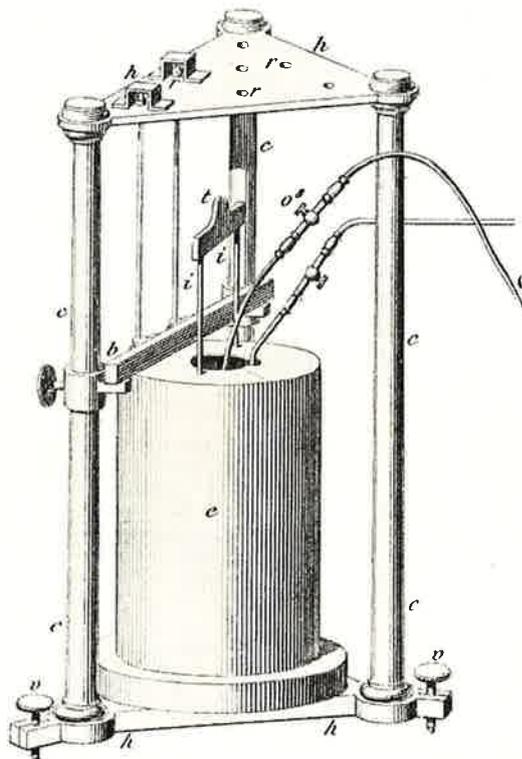


Figure 2. Calorimètre de Favre et Silbermann (extrait de 6).

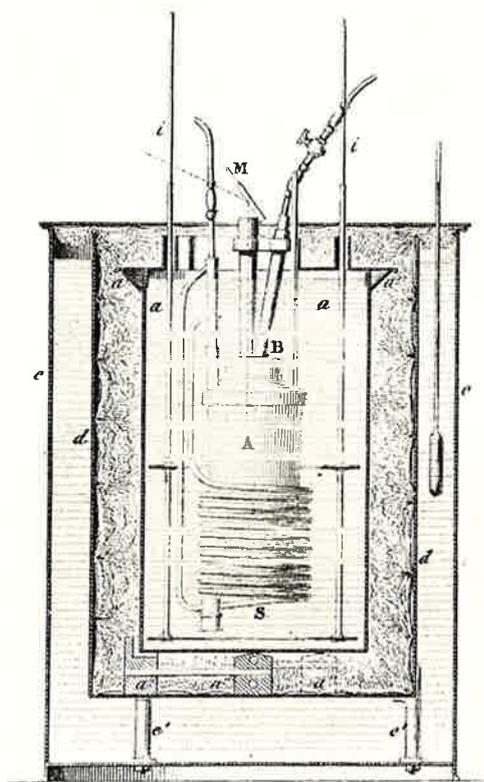


Figure 3. Calorimètre de Favre et Silbermann; coupe verticale (extrait de 6).

Favre et Silbermann ont perfectionné le simple calorimètre à eau de Crawford et de Dulong. Pour atténuer les « irrégularités » dues à la présence éventuelle de courants d'air à proximité du vase calorimétrique, ils disposent cet élément au sein d'un second récipient lui-même placé au centre d'une troisième enceinte. Entre les deux derniers vases, se trouve une certaine quantité d'eau à la température ambiante ; elle permet de minimiser les variations de température accidentelles de l'air environnant. Dans l'espace libre situé entre le vase calorimétrique et la jaquette d'eau, se trouve une « enveloppe de peau de cygne avec son duvet » qui permet d'éviter les courants d'air. Le vase central cylindrique comporte un revêtement extérieur en argent poli, son volume est de l'ordre de deux litres. Quatre tubulures percées dans son couvercle permettent le passage du thermomètre, des deux branches d'un agitateur à pulsations verticales et de l'alimentation de la chambre à combustion (fig. 2 et 3). Le vase calorimétrique est placé sur quatre bouchons de liège taillés en biseau.

La jaquette d'eau périphérique se révèle particulièrement efficace : elle diminue considérablement les effets parasites dus au refroidissement ou au réchauffement du vase calorimétrique par l'air ambiant. Pour une différence de température d'un degré entre le vase central et la jaquette, Favre et Silbermann relèvent une chute de température de 0,002 degré par minute, trois fois plus petite que la perte obtenue en l'absence de cette ceinture d'eau. Comme on le sait, ce type de calorimètre sera développé et utilisé de façon intensive, dans un très vaste domaine, par Berthelot (au duvet de cygne près!).

La chambre à combustion utilisée par Favre et Silbermann est un simple vase de cuivre mince doré comportant un couvercle à vis muni de plusieurs ouvertures (introduction du comburant, évacuation des produits de la réaction par un serpentin, introduction du combustible, « lunette » d'observation). La figure 4 reproduit cette chambre ainsi que les divers accessoires adaptés à chaque cas particulier, combustion des substances gazeuses à l'extrémité d'une tubulure, des liquides dans une petite lampe de cuivre, des solides sur une grille de platine... (6).

Pour rendre pratiquement négligeable l'influence des fuites thermiques éventuelles, Favre et Silbermann utilisent encore la méthode suggérée par Rumford : la différence entre la température initiale du liquide calorimétrique et la température de la ceinture d'eau est égale (en valeur absolue), mais de signe opposé, à la différence entre la température finale et la température de cette jaquette (de l'ordre de 4 à 5 degrés). La valeur en eau du système calorimétrique est calculée à partir de la

masse et de la capacité calorifique des matériaux qui subissent l'accroissement de température observé. Pour la première fois, le bilan chimique est déterminé par la pesée des produits de la réaction et non des réactifs, ce qui permet d'accroître l'exactitude des résultats.

Berthelot reconnut lui-même, en 1875, que les travaux de Favre et de son collaborateur Silbermann « ont le mérite d'avoir ouvert la voie aux savants qui sont venus après ». Il peut être intéressant de préciser que Favre fut, entre 1854 et 1878, le premier professeur de chimie à la Faculté des Sciences de Marseille, poste dans lequel lui succéderont, plus tard, Tian et Calvet.

C'est un professeur de physique de l'Université de Besançon, Person (1801-1884) qui introduit un nouveau type d'instrument appelé, ultérieurement, calorimètre adiabatique.

Les difficultés créées par l'existence d'échanges de chaleur parasites entre vase calorimétrique et jaquette « isotherme » sont éliminées si l'on parvient à maintenir la jaquette extérieure et le vase calorimétrique à la même température. Dans le mémoire (7) qui décrit son « calorimètre à perte de chaleur annulée » Person écrit :

*« Les diverses enveloppes dont on entoure un calorimètre diminuent la perte de chaleur mais c'est seulement quand elles se sont échauffées aux dépens du calorimètre lui-même. Il est difficile d'évaluer la chaleur ainsi enlevée au commencement des diverses expériences et si, en somme, les enveloppes diminuent la perte de chaleur, elles introduisent plus d'incertitude dans sa mesure. Voilà pourquoi j'ai préféré d'abord opérer avec un calorimètre nu ; mais, depuis, j'ai employé un moyen très simple de rendre la perte sensiblement nulle. Il est clair que le problème serait résolu si l'on maintenait autour du calorimètre une enceinte qui fut toujours à la même température que lui. »*

La figure 5 représente le schéma de l'appareil de Person : le vase calorimétrique central est plongé dans une enceinte à enveloppe double contenant de l'eau. Un espace libre, de l'ordre de deux centimètres, sépare ces deux récipients. La jaquette extérieure plonge elle-même directement dans une troisième enceinte contenant une certaine quantité d'eau chaude. A l'aide d'une crémaillère, on modifie la position de cette enceinte de façon à maintenir au zéro l'index d'un thermomètre à air différentiel plongé dans le vase central et la jaquette médiane. Comme l'instrument ne comporte pas de couvercle, il y a des pertes qu'on peut compenser en maintenant la jaquette médiane à une température légèrement supérieure à celle du vase calorimétrique

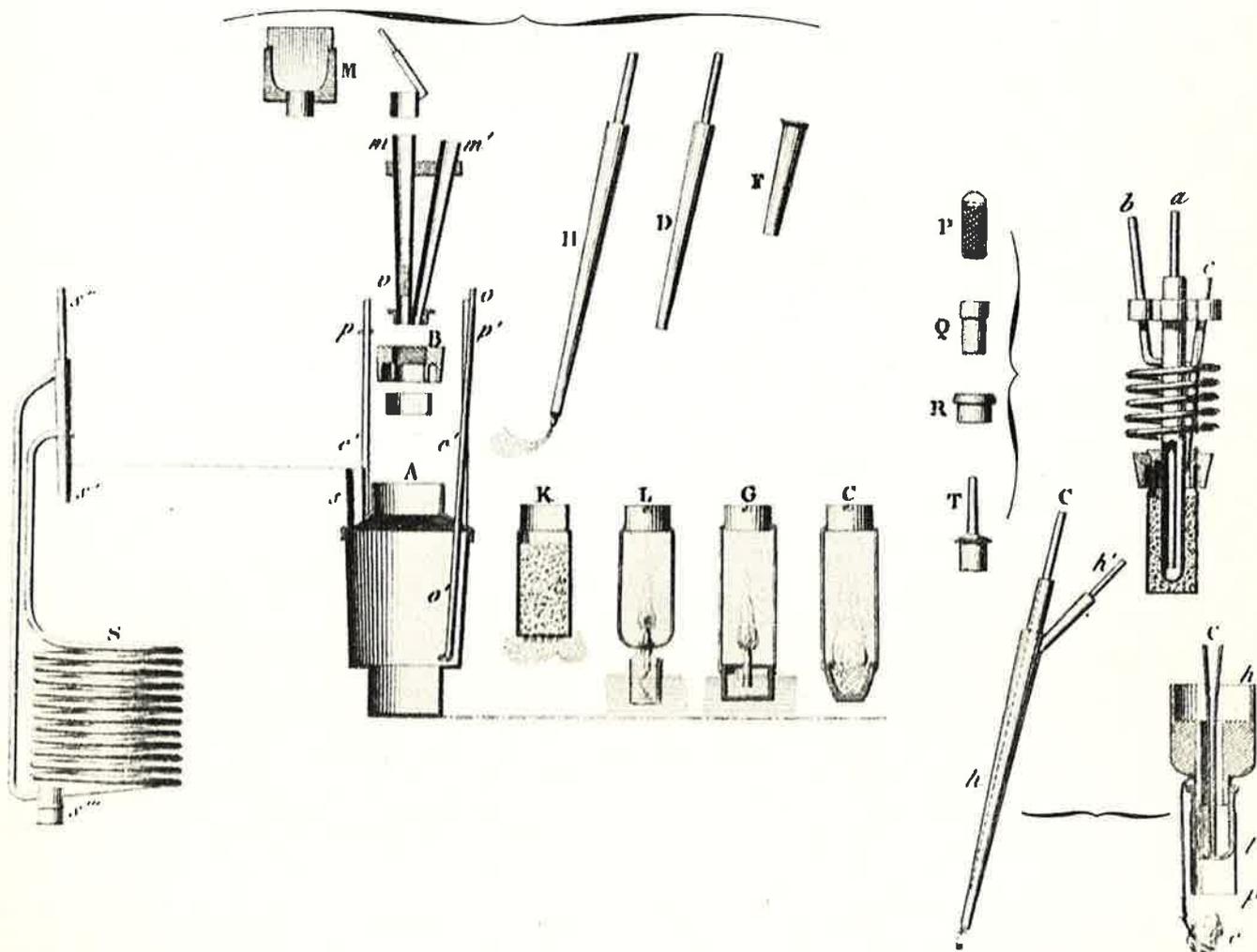


Figure 4. Calorimètre de Favre et Silbermann ; dispositifs expérimentaux destinés à la mesure des chaleurs de combustion (extrait de 6).

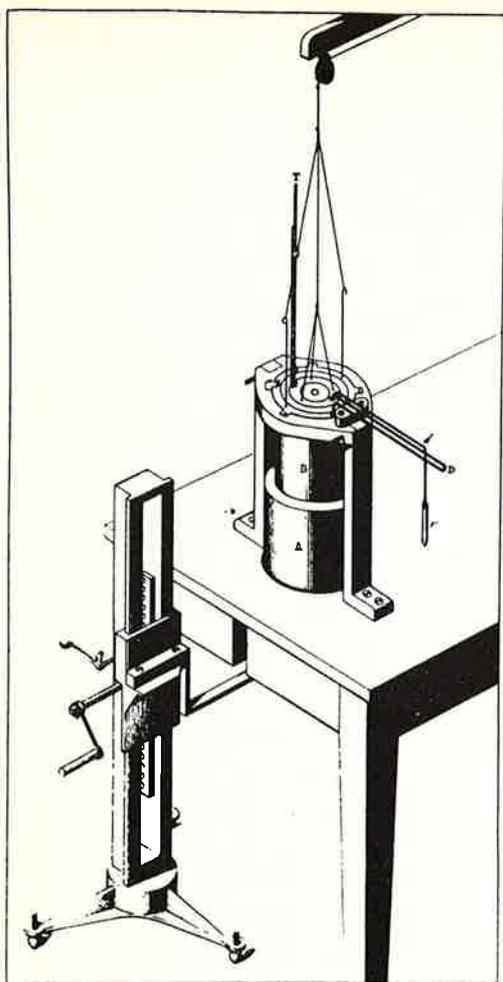


Figure 5. Calorimètre à perte de chaleur annulée (Person) (extrait de 7).

L'écart adopté dépend de la différence de température entre le vase central et le milieu ambiant.

La technique dont on vient d'exposer le principe ne reçut pas un accueil très favorable et sombra dans l'oubli avant d'être « redécouverte » (en toute bonne foi) par Richards, cinquante ans plus tard. En 1895 seulement, un chercheur du M.I.T. Silas Holman, ignorant le travail de Person, remarque que la seule méthode permettant d'éliminer les corrections de refroidissement est de maintenir un gradient de température nul ou constant entre le vase calorimétrique et la jaquette qui l'entoure en général. (Il ne s'agirait donc pas obligatoirement d'un appareil adiabatique). Malheureusement, Holman ne semble pas avoir mis son idée en application (8).

Dans les soixante premières années du siècle, certains des appareils qu'on vient de décrire permirent d'obtenir des résultats fondamentaux.

C'est Hess qui, en Suisse, réalisa probablement les mesures thermochimiques les plus exactes (autocoherence de l'ordre de 1 %) avec l'un des instruments les plus polyvalents. A l'aide de cet appareil (calorimètre rotatif à eau), Hess a déterminé le bilan thermochimique d'un très grand nombre de réactions en solution (chaleurs de dilution, de neutralisation...) (9).

Les travaux de Joule, élève de Dalton, eurent sans doute la portée la plus générale.

A partir de 1840, Joule entreprend un ensemble de mesures particulièrement soignées de l'équivalent mécanique et électrique de la chaleur. Ses résultats ruinent définitivement les théories qui assimilent la chaleur à un fluide matériel; ils sont également à l'origine de l'étalement électrique des systèmes calorimétriques.

Voilà décrits rapidement quelques-uns des travaux qui marquent la naissance de la calorimétrie chimique.

Un certain nombre de perfectionnements marquent une deuxième étape dans le développement de cette technique : nous en décrirons brièvement quelques-uns.

Berthelot (1827-1907) développe le calorimètre à jaquette « isotherme » pratiquement introduit par Favre et Silbermann : il adapte à cet instrument un grand nombre de dispositifs permettant de mesurer les effets thermiques liés à la plupart des processus physicochimiques, dissolution, dilution, mélange, absorption, changement de phase, combustion, ainsi que les capacités calorifiques (10).

Berthelot utilise un calorimètre dans lequel vase calorimétrique et

jaquette « isotherme » sont séparés par de l'air. Il note que : « *les matières protectrices, telles que duvet de cygne, coton, autrefois usitées, donnent des résultats moins corrects parce qu'elles entravent le jeu régulier des rayonnements et qu'elles enlèvent par contact, et à cause de leur masse, beaucoup plus de chaleur au calorimètre que ne le fait la simple couche d'air comprise entre les deux enceintes* » (10a).

La figure 6 représente le schéma de l'appareil calorimétrique. On pourra trouver dans les ouvrages cités par la référence (10) le détail des manipulations et le schéma des dispositifs expérimentaux destinés à réaliser les divers processus étudiés. Dans chaque cas, l'équivalent énergétique du système calorimétrique est exprimé en terme de valeur en eau : il faut toujours connaître avec exactitude la masse et la capacité calorifique massique des différents systèmes qui, au sein du dispositif calorimétrique, subissent l'accroissement de température mesuré (fig. 7).

La contribution essentielle de Berthelot est certainement l'invention de la bombe calorimétrique; il a écrit : « *j'ai été conduit à imaginer un instrument particulier, portant le nom de bombe calorimétrique, où la combustion a lieu à volume constant dans l'oxygène comprimé à des pressions qui peuvent atteindre jusqu'à 25 atmosphères.* » C'est la difficulté de réaliser des combustions complètes qui a amené

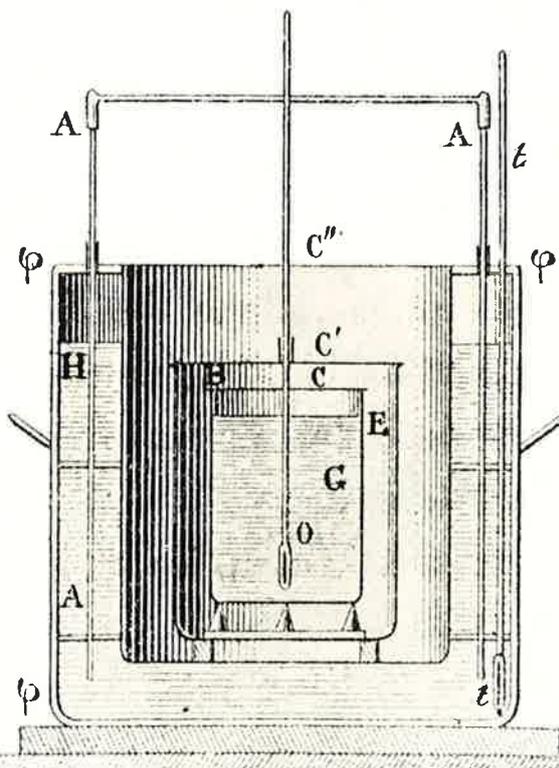


Figure 6. Coupe verticale du calorimètre de Berthelot (extrait de 10, a).

Désignation des diverses parties	Acier doux		Platino		Laiton	
	Poids en gr.	Valeur en eau	Poids en gr.	Valeur en eau	Poids en gr.	Valeur en eau
Creuset . . .	1709,7	187,6	728,8	23,63	//	//
Couvercle . . .	221,2	24,28	528,8	17,15	//	//
Vis-robinet. . .	11,7	1,28	//	//	20,0	1,86
Écrou du cône et douille de mise de feu . . .	//	//	//	//	3,97	0,37
Accessoires mobiles, servant à la suspension et à l'inflammation de la matière .	//	//	33,0	1,07	//	//
Écrou de la bombe.	802,7	88,08	//	//	//	//
Pied mobile de la bombe. . . .	//	//	//	//	108,9	10,13

Figure 7. Bombe calorimétrique de Berthelot; calcul de la valeur en eau (extrait de 10, a).

Berthelot à abandonner les dispositifs qu'il utilisait initialement (fig. 8) à la suite de Favre et Silbermann ou de Dulong par exemple (chambres métalliques ou en verre dans lesquelles la réaction a lieu au sein d'un courant d'oxygène). Dans la bombe, en présence d'oxygène sous pression, les combustions sont rapides et totales.

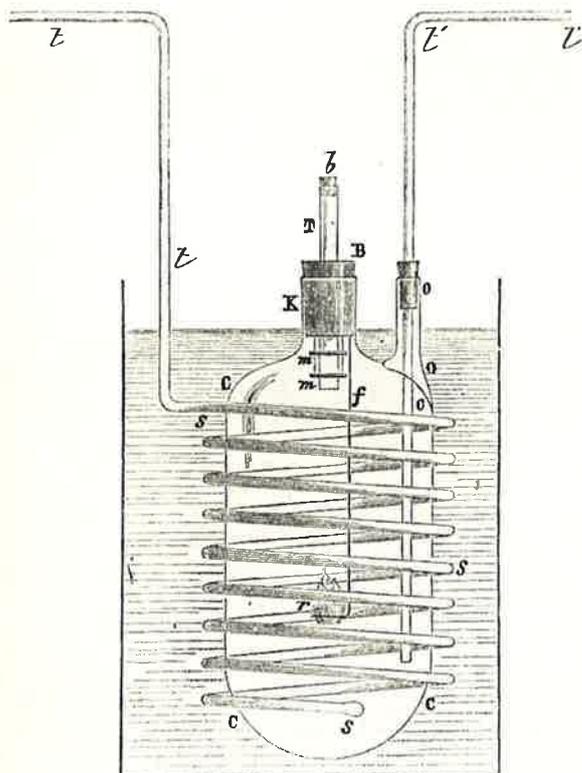


Figure 8. Calorimètre de Berthelot; chambre de combustion pour solides et liquides (extrait de 10, a).

Il est intéressant d'indiquer que Berthelot a d'abord utilisé sa bombe calorimétrique pour étudier la chaleur de combustion des substances gazeuses. Ce n'est qu'après quelques années de travail qu'il l'a employée pour l'étude des « matières fixes ». On sait que Mahler remplaça rapidement le revêtement intérieur initial en platine par un revêtement en émail qui, selon Berthelot lui-même, rendait l'instrument « plus pratique et plus économique ».

Le nombre de substances étudiées par Berthelot est considérable. Il s'est intéressé, par exemple, à la combustion des composés organochlorés et pensa que l'introduction préalable dans la bombe d'une solution réductrice (acide arsénieux) permettait d'obtenir un état final chimiquement défini (réduction de tout le chlore à l'état d'ion chlorure). Cette hypothèse était en fait très optimiste; c'est cinquante ans plus tard que l'introduction de la bombe rotative permit d'obtenir réellement un état final bien défini... à l'aide de la solution préconisée par Berthelot.

Comme on l'a dit, l'étalonnage du système calorimétrique était obtenu par le calcul de sa « valeur en eau ». En fait, de nombreux résultats obtenus par Berthelot se sont révélés inexacts : la capacité calorifique de l'acier entrant dans la construction des bombes était mesurée dans l'intervalle de température compris entre 20 et 100 degrés alors que les manipulations se déroulaient entre 17 et 20 degrés.

En 1865, alors qu'il vient d'être nommé directeur du laboratoire de chimie de l'université de Copenhague, Thomsen commence ses recherches dans le domaine de la thermochimie (11). L'ensemble des mesures qu'il réalise est remarquable : ses résultats concernent l'étude de quelques centaines de processus et plusieurs « soutiennent encore la comparaison » avec des résultats beaucoup plus récents.

Thomsen a mesuré la chaleur de combustion de plus de cent substances sans utiliser la bombe calorimétrique introduite par Berthelot. Il pensait que, pour comparer valablement les chaleurs de combustion, il fallait qu'elles concernent un même état physique, l'état gazeux de préférence. Ses mesures intéressent les alcools, cétones, acides, esters... les composés organohalogénés mais, malgré la qualité des résultats obtenus, le calorimètre de Thomsen ne connut pas le développement de la bombe de Berthelot. Les dispositifs de calorimétrie de flamme, mis au point ultérieurement par Rossini, Prosen, Pilcher (12), l'ont largement remplacé.

L'échantillon, éventuellement vaporisé par l'intermédiaire d'une résistance électrique brûle dans un courant d'oxygène au sommet d'un « brûleur universel ». La tête de ce brûleur se trouve à l'intérieur d'une chambre disposée au sein d'un vase calorimétrique dont on repère

la température. Parallèlement, Thomsen utilisait un calorimètre classique à thermomètre (fig. 9) pour étudier d'autres types de réaction (neutralisations par exemple). La précision de ses résultats est très comparable à celle qu'il est possible d'obtenir aujourd'hui, la taille des échantillons nécessaires était cependant très supérieure.

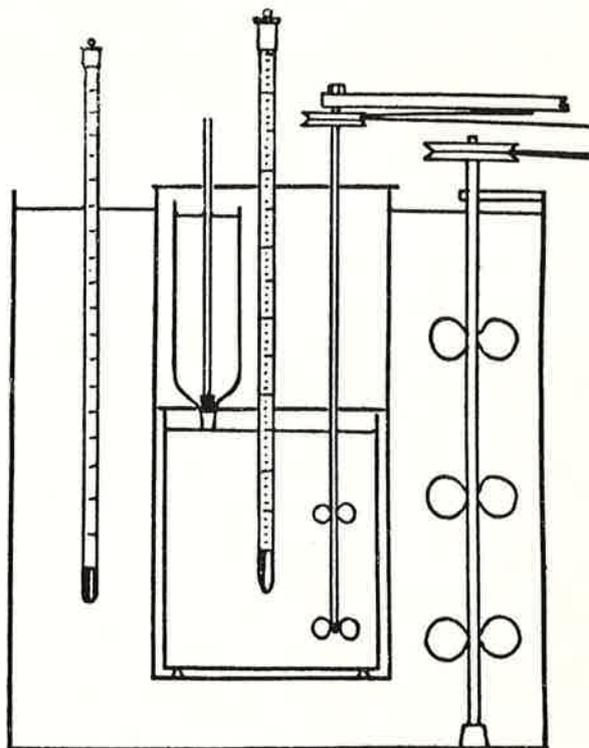


Figure 9. Calorimètre à réaction de Thomsen (extrait de 11).

Il est peut-être utile de rappeler ici la justification des milliers de mesures thermo-chimiques réalisées à cette époque : le « critère de spontanéité » des processus était alors directement lié à la valeur numérique des chaleurs de réaction. La correction de cette erreur, par l'introduction d'un critère faisant intervenir, à la fois, chaleur de réaction et accroissement d'entropie, marqua une chute d'intérêt pour les mesures thermo-chimiques possibles à l'époque. Le renouveau ne vint que, beaucoup plus tard, lorsqu'on sut mesurer des capacités calorifiques à très basses températures et lorsque Pauling introduisit le concept d'énergie de liaison.

Si l'on doit à Berthelot et à Thomsen le développement du calorimètre à enceinte isotherme, on doit associer les noms de Bunsen et de Richards à celui du calorimètre isotherme (Bunsen) et du calorimètre adiabatique (Richards).

L'appareil construit par Bunsen, contrairement à l'instrument de Lavoisier et de Laplace, est entièrement fermé (13) mais fait intervenir le même changement de phase.

A l'époque, il fut très utilisé puis laissé rapidement de côté car la densité de la glace était jugée mal connue et l'influence de la pression sur la température d'équilibre « peu acceptable ».

Il semble qu'il faille attendre la mise au point d'une version très élaborée (14) pour que cet appareil soit utilisé à nouveau de façon intensive.

Premier prix Nobel Américain (1914), Richards (1868-1928) « redécouvre » le principe du calorimètre adiabatique (1905) pour effectuer des mesures destinées à vérifier sa « théorie de l'atome compressible » (15).

Le but de Richards, comme celui de Person cinquante ans plus tôt, était de supprimer les corrections de refroidissement habituellement nécessaires. Dans son premier article, il s'étonne que personne, avant lui, n'ait pensé à faire varier la température de la jaquette à la même vitesse que la température du liquide calorimétrique (Richards ne connaîtra le travail de Person qu'en 1925).

Pour réaliser cette variation simultanée, il pense qu'on peut utiliser soit une addition contrôlée d'eau chaude soit un chauffage électrique soit une réaction chimique. C'est le dernier moyen qu'il met en œuvre et qu'il juge le plus « convenable » pour un laboratoire de chimie... Le premier appareil construit par Richards est représenté par la figure 10. La jaquette entourant le vase calorimétrique contient une solution diluée d'acide sulfurique. Au cours du processus, une solution de soude est introduite dans cette jaquette de façon que la différence de température entre le vase calorimétrique et la jaquette soit constamment nulle.

Richards et ses collaborateurs ont publié plusieurs dizaines de mémoires concernant la mesure de chaleurs de combustion, solution, neutralisation, de capacités calorifiques... à l'aide de l'appareil qu'on vient de

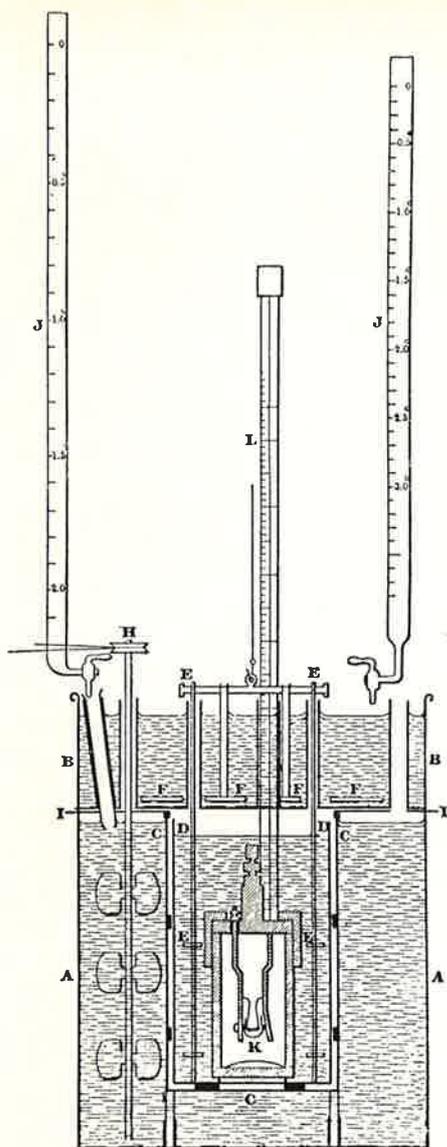


Figure 10. Premier calorimètre adiabatique de Richards (extraits de 15)

décrire, que Richards perfectionne sans cesse et que Daniels rend « automatique » en 1916 (16).

En 1925, Richards construit, avec Gucker, un appareil jumelé qu'on peut rapprocher de l'instrument créé par Joule (17). Cet appareil, qui permet d'obtenir une précision du dixmillième, est utilisé pour l'étude de la thermodynamique des solutions d'électrolytes. Il se compose essentiellement de deux vases calorimétriques identiques placés dans une jaquette immergée. L'un des vases contient toujours la même quantité d'eau; il joue le rôle de tare. Cet élément et l'élément laboratoire contiennent chacun une résistance de chauffage qui permet de développer la même puissance dans les deux cellules (fig. 11).

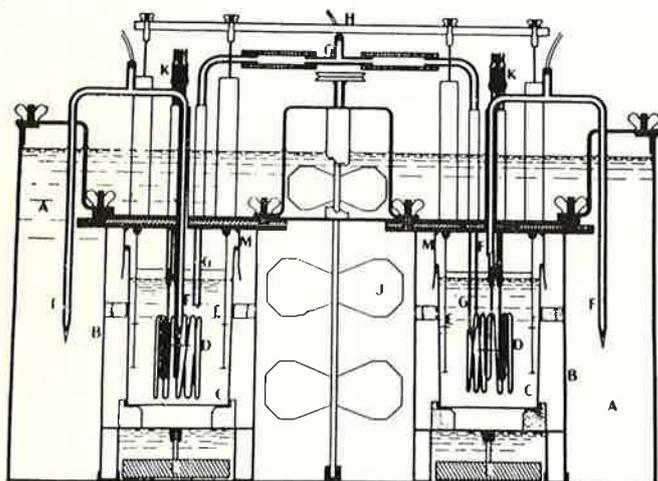


Figure 11. Calorimètre adiabatique de Gucker et Richards (extrait de 17).

Richards est certainement l'un des pionniers de la calorimétrie de précision. Cependant, le calorimètre adiabatique ne connut pas, dans l'immédiat, le développement qu'on pouvait espérer après ses travaux (18). Pratiquement, c'est l'appareil à enceinte isotherme qui devint le plus populaire grâce, par exemple, aux travaux de Dickinson (19). Dès avant la première guerre mondiale, on sut construire des instruments pour lesquels on pouvait calculer, avec précision et exactitude, les corrections liées aux échanges thermiques entre jaquette isotherme et vase calorimétrique.

Le calorimètre adiabatique est d'un emploi difficile dans le cas où les processus étudiés sont rapides (combustions, par exemple). Actuellement, la mesure des capacités calorifiques constitue l'une de ses applications les plus notables (20). C'est Nernst et son collaborateur Eucken qui, dans ce domaine, ont développé (21) l'idée originale de Gaede (mesure de l'accroissement de température résultant de l'addition d'une quantité connue d'énergie électrique) (22). Les premières mesures de capacité calorifiques à basse température ont été favorisées par l'invention du dewar, la fabrication de l'air liquide et encouragée par la naissance des théories d'Einstein (1907) et de Debye (1912).

Aucun des instruments dont on vient de décrire les premiers développements ne bénéficie d'une sensibilité et d'une stabilité dans le temps qui permettent l'étude de phénomènes lents et (ou) de faible thermicité. Dans son ouvrage intitulé « Recherches sur la calorimétrie par compensation, Emploi des effets Peltier et Joule », Tian décrit les trois « particularités » de son microcalorimètre (23).

- emploi de l'effet Peltier pour « compenser » les phénomènes exothermiques,
- suppression complète de l'agitation du bain calorimétrique,
- réalisation de micromesures.

La figure 12 représente une coupe verticale de cet instrument.

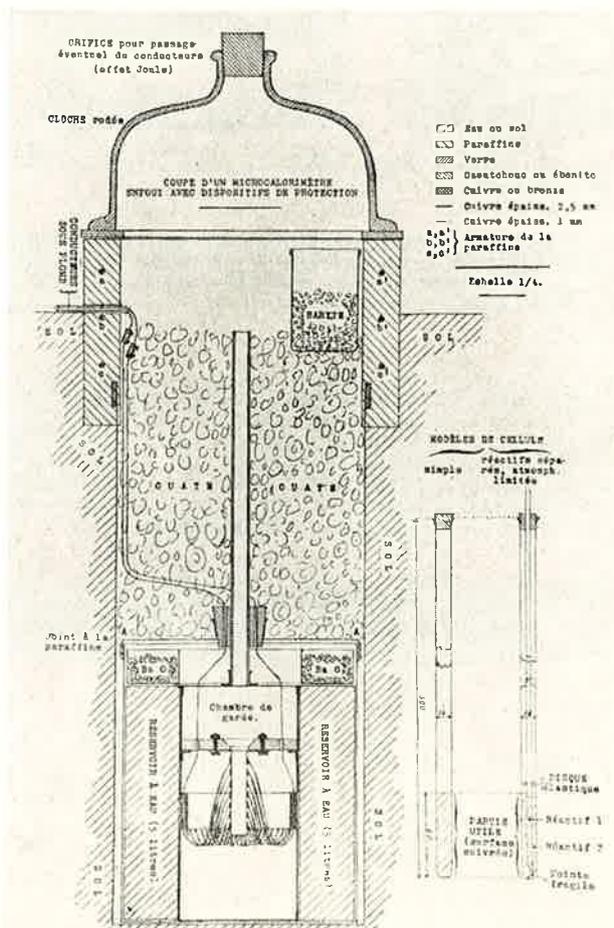


Figure 12. Calorimètre à compensation de Tian (extrait de 23).

Le processus étudié se déroule dans une cellule placée au centre d'un bain de grande inertie thermique, séparée de lui par un milieu isolant. Le bain extérieur est maintenu à température constante; l'appareil est enfoui dans le sol. Reliée à un galvanomètre, une pile thermoélectrique permet de déceler la différence de température entre la cellule centrale et le bain extérieur.

Les couples thermoélectriques (fer-constantan) sont groupés en deux séries d'inégale importance (7 et 42) ce qui permet d'obtenir

plusieurs sensibilités. Si le phénomène étudié est accompagné d'un dégagement de chaleur, une seconde pile thermoélectrique absorbe ce dégagement par effet Peltier. Au contraire, s'il s'agit d'un phénomène endothermique, on peut soit utiliser le même effet soit réaliser la compensation directe par un effet Joule développé dans une résistance étalonnée placée dans la cellule expérimentale.

Tian ne réalise pas une compensation totale; il mesure, avec précision, la (petite) quantité de chaleur non compensée. Dans la détermination du bilan calorifique global, il doit tenir compte de l'effet Joule qui se superpose toujours à l'effet Peltier. Pour que cet effet soit peu important, il est indispensable que le courant qui traverse la pile compensatrice soit faible, ce qui le conduit à limiter l'emploi de l'instrument à l'étude de processus de faible thermicité.

On connaît les principaux perfectionnements apportés par Calvet à l'appareil créé par Tian (24) : présence d'un nombre élevé de couples thermoélectriques, emploi de deux éléments reliés suivant le mode différentiel (fig. 13).

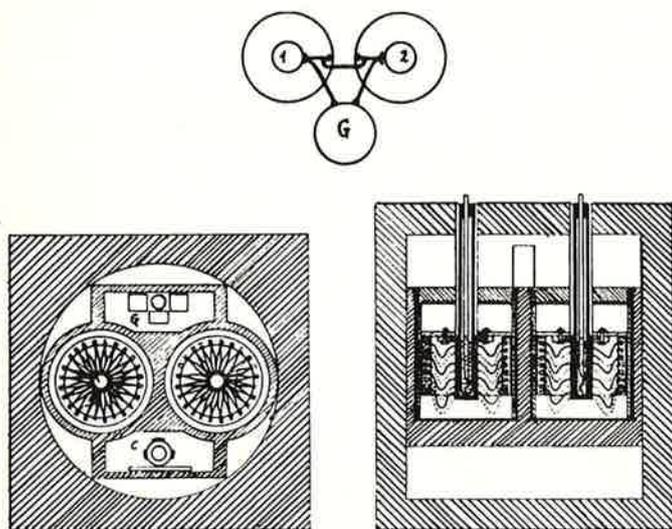


Figure 13. Premier calorimètre différentiel de Calvet (extrait de 24). (coupe diamétrale).

La présence de plusieurs centaines de couples, régulièrement disposés en étoile autour de la cellule centrale, permet une intégration du flux thermique traversant la paroi du vase réactionnel quelle que soit la répartition des températures à l'intérieur de ce vase ou à sa surface (aux pertes près).

L'emploi de deux éléments calorimétriques jumelés est très ancien. Crawford (1788), Joule (1845) et, plus récemment, Curie et Laborde (1903) l'ont mis en œuvre mais, dans l'appareil de Calvet, le second élément calorimétrique ne joue qu'un rôle de témoin. Sa présence permet d'obtenir un « zéro expérimental » stable pendant de longues périodes. Des perturbations éventuelles reçues par les deux éléments entraînent des effets qui se compensent mutuellement.

Le développement de ce type d'appareil, bien connu aujourd'hui, a ouvert à la technique calorimétrique un domaine particulièrement vaste (25) qui s'agrandit constamment. L'introduction des thermocouples à semi-conducteurs, la simplification des dispositifs détecteurs,

la sûreté des dispositifs de régulation de la température permettent la diffusion d'instruments fiables pouvant fonctionner dans un très vaste domaine de température.

## Bibliographie

- (1) L. N. S. Carnot, *Réflexion sur la puissance motrice du feu et les machines propres à développer cette puissance*, Paris, 1824.
- (2) J. Black, voir J. R. Partington, *A history of chemistry*, Mac Millan éd., Londres, 1961-1962.
- (3) A. L. Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, 2<sup>e</sup> édition, Cuchet éd., Paris, 1793;
- A. L. Lavoisier et Laplace, *Mémoire sur la chaleur*, *Acad. Sci.*, 18 juin 1783.
- (4) Cabart, *C.R. Acad. Sci.*, 1838, 7, 871.
- (5) National Bureau of Standards, US Department of Commerce Circular 500 1952.
- (6) P. A. Favre et J. T. Silbermann, *Ann. Chim. Phys.*, 1852, 34, 357; *C.R. Acad. Sci.*, 1845, 20, 1565; 1845, 21, 941.
- (7) C. C. Person, *Ann. Chim. Phys.*, 1847, 3, 21, 295; 1848, 24, 129; 1849, 27, 250.
- (8) S. Holman, *Proc. amer. Acad. Arts Sci.*, 1895, 31, 245.
- (9) G. H. I. Hess, *Pogg. Ann.*, 1839, 47, 210; 1840, 50, 385; 1841, 52, 114; 1841, 53, 449, 535; 1842, 56, 463, 593; 1842, 57, 569; 1845, 66, 58.
- (10) M. Berthelot, a) *Traité pratique de calorimétrie chimique*, Gauthier-Villars éd., Paris, 1893;
- b) *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, Dunod éd., Paris, 1879;
- c) *Thermochimie, Données et lois numériques*, Gauthier-Villars éd., Paris 1897.
- (11) J. Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen*, Barth éd., Leipzig, 1882-1886.
- (12) Par exemple, F. D. Rossini, « *Experimental thermochemistry* », ch. 4, Rossini éd., Interscience, New York, 1956.
- (13) R. Bunsen, *Ann. Physik*, 1870, 141, 1.
- (14) D. C. Ginnings et R. J. Corrucini, *J. Res. natl Bur. Stand.*, 1947, 38, 583 et 1947, 38, 593.
- G. T. Furukawa, T. B. Douglas, R. E. Mc Coskey et D. C. Ginnings, *J. Res. natl Bur. Stand.*, 1956, 57, 67.
- (15) T. W. Richards, L. J. Henderson et G. S. Forbes, *Proc. amer. Acad. Arts Sci.*, 1905, 41, 1.
- (16) F. Daniels, *J. amer. chem. Soc.*, 1916, 38, 1437.
- (17) T. W. Richards et F. T. Gucker Jr., *J. amer. chem. Soc.*, 1925, 47, 1876.
- (18) Par exemple, T. W. Richards, L. J. Henderson et H. L. Frevert, *Proc. amer. Acad. Arts Sci.*, 1907, 42, 573.
- T. W. Richards et B. J. Mair, *J. amer. chem. Soc.*, 1929, 51, 747.
- (19) H. C. Dickinson, *Bull. natl Bur. Standards*, 1914, 11, 189.
- (20) E. F. Westrum, G. T. Furukawa et J. P. McCullough, « *Experimental thermodynamics* », vol. I, ch. 5, Butterworth, 1968.
- E. D. West et E. F. Westrum, « *Experimental thermodynamics* », vol. I, ch. 9, Butterworth, 1958.
- (21) A. Eucken, *Physik. Zeit.*, 1909, 10, 586.
- W. Nernst, *Sitzber. Kgl preuss. Akad. Wiss.*, 1910, 12, 13, 261.
- (22) W. Gaede, *Physik. Zeit.*, 1902, 4, 105.
- (23) A. Tian, « *Recherches sur la calorimétrie par compensation, Emploi des effets Peltier et Joule* », Jean éd., Gap, 1933;
- A. Tian, *Bull. Soc. chim.*, 1923, 33, (4) 427; *C.R. Acad. Sci.*, 1924, 178, 705.
- (24) E. Calvet, *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 1948, 226, 1702.
- (25) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson éd., Paris, 1956. *Articles généraux.*
- G. T. Armstrong, *J. Chem. Ed.*, 1964, 41, 297.
- S. Kopperl et J. Parascandola, *J. chem. Ed.*, 1971, 48, 237.
- H. A. Skinner, *École d'été de calorimétrie*, Lyon, septembre 1971.

## Les livres

### Analyses des livres reçus

*Gmelin handbook of inorganic chemistry (8<sup>e</sup> édition). Argent. Vol. B-4. Les composés de l'argent avec les autres éléments du phosphore au cuivre; 1974; 493 p.; 155 fig.; broché: D.M. 674 ou U.S. \$: 260.*

L'argent dans « le Gmelin » est traité en 3 sections, A, B et C et 10 volumes; la troisième section, en 1 volume, déjà parue en 1972, est consacrée à ses alliages; la section B doit comprendre 5 volumes dont le dernier à paraître en 1975 sera consacré aux composés organométalliques de cet élément. Le quatrième — le B-4 — traite des combinaisons de l'argent avec les éléments non encore envisagés dans les trois précédents c'est-à-dire avec le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, les métaux alcalins, alcalino-terreux, le zinc, le cadmium, le mercure, l'aluminium, le gallium, l'indium, le thallium, les métaux des terres rares, le titane, le zirconium, l'hafnium, le thorium, l'étain, le plomb, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, l'uranium, le manganèse, le nickel, le cobalt, le fer et le cuivre.

Il serait ridicule de ma part de vouloir, ou faire une analyse détaillée de cet ouvrage ou de présenter ce qu'est « le Gmelin ». Sur ce dernier point, tous les chimistes, de quelque point du monde qu'ils soient, connaissent cette collection et l'apprécient. Qui n'en a eu besoin un jour ou l'autre ou ne pensera à le consulter en même temps que « le Pascal » ou « le Mellor » ! Quant à dire ce que ces 500 pages contiennent, autant vouloir en écrire autant; disons que la documentation comprend sous chaque binaire toutes les combinaisons qui s'y rattachent: ainsi le couple Ag-P comprend, outre les phosphures d'argent, les phosphates avec les orthophosphates et les sels d'acides plus condensés qu' $H_2PO_4$ , les composés des acides imido- et amidophosphoriques et les ternaires Ag-P-halogène, soufre ou carbone; 40 pages leur sont consacrées avec leurs préparations, leurs propriétés chimiques, mécaniques, thermiques, optiques, etc...; de même, dans le cas de Ag-Mo, trouvera-t-on une étude complète du système  $Ag_2MoO_4$ - $MoO_3$  avec les monomolybdates, les oxomolybdates et les associations de ces sels avec AgBr,  $Ag_2SO_4$ , les molybdates alcalins et les nitrates, ainsi que sur les thio-, sélénio- et telluro-molybdates d'argent, les cyanomolybdates et les verres formés par les ternaires  $Ag_2O$ - $MoO_3$ - $P_2O_5$  ou  $V_2O_5$ .

La bibliographie s'arrête en 1973 — ce qui est un tour de force pour l'éditeur —; des sous-titres marginaux en anglais aident à la compréhension du texte pour ceux — et j'en suis — qui comprennent mal l'allemand; sa lecture est cependant facile et les références étant directement liées à ce que l'on cherche, la consultation n'en est que plus simple.

En bref, un ouvrage certes un peu cher mais que l'on trouvera bon marché et dont on ne regrettera en rien l'achat pour peu que l'on soit obligé de consulter une bonne bibliographie faite sur Ag.

G. Pannetier.

*Zerovalent compounds of metals,*  
*par L. Malatesta et S. Cenini,*  
*publié par Academic Press, Londres, 1974; 241 p.; £ 7,50.*

L'étude des composés organométalliques des éléments de transition est, pour une large part, consacrée aux dérivés de basse valence et, en particulier, à ceux de valence formelle nulle. Ces derniers présentent en outre l'intérêt de pouvoir être considérés comme des modèles d'intermédiaires réactionnels dans la catalyse hétérogène par les métaux.

Cet ouvrage vient compléter ceux existant déjà sur les métaux carbonylés et les dérivés oléfiniques. Les auteurs ont donc choisi de combler une lacune et de consacrer la quasi totalité de ce livre aux complexes à ligands  $ZR_3$  ( $Z = P, As, Sb$ ).

La première partie est consacrée aux caractéristiques des ligands intervenant dans la stabilisation des bas degrés de valence. Une attention particulière est portée aux propriétés d'accepteur  $\pi$ .

La seconde partie traite, très largement donc, de la chimie des dérivés des métaux (principalement Ni, Pd, Pt) avec les ligands tricovalents du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine. Un chapitre est également consacré aux complexes des isonitriles, domaine dans lequel la contribution des auteurs est bien connue.

Par les très nombreux renseignements qu'il apporte sur ce domaine essentiel de la chimie inorganique moderne, cet ouvrage se révélera rapidement indispensable.

Richard Bonnaire.

### **Perfectionnements et nouveautés pour l'épuration des eaux résiduaires, eaux usées urbaines et eaux résiduaires industrielles,**

par J. R. Vaillant,

publié par Eyrolles, Paris, 1974; 413 p.; F 154.

Eau : liquide inodore, incolore et transparent quand il est pur, nous dit le dictionnaire; des rivières polluées, eau de consommation douteuse nous annonce périodiquement la presse.

Cette eau « source de vie » sera-t-elle irrévocablement polluée ?

Après lecture du livre de J. R. Vaillant, nous avons un espoir, si toutefois, comme il le précise, les stations d'épuration sont utilisées dans de bonnes conditions.

L'auteur nous révèle l'existence de nombreux procédés nouveaux ou relativement récents d'épuration des eaux résiduaires. Les industries et les collectivités seront intéressées, quels que soient leurs problèmes : coût de l'épuration, sûreté ou simplification des installations.

Vingt-six chapitres composent cet ouvrage de lecture aisée.

Les dix-sept premiers sont consacrés à l'épuration des eaux usées urbaines. Comme principales techniques étudiées, notons : lit bactérien, oxygénation artificielle, boues activées, aération prolongée, étangs de stabilisation, lagunage aéré, digestion anaérobie ou aérobie, traitement des boues résiduaires.

La partie concernant les eaux résiduaires industrielles traite tout d'abord des différentes techniques puis aborde leurs applications dans diverses industries : industries de l'alimentation, lait, abattoirs, brasseries, distilleries, raffineries de pétrole, cellulose, papier, mines, sidérurgie, galvanoplastie, eaux phénolées...

Les aspects financiers et économiques de l'épuration des eaux résiduaires sont exposés dans le dernier chapitre. Enfin, une documentation bibliographique (123 références) est proposée au lecteur, notons que de nombreuses références et figures se trouvent tout au long du texte.

A une période où le public s'intéresse à son environnement, ce livre doit intéresser, en plus des spécialistes, de nombreux curieux.

Ajoutons que ce livre a sa place dans la « Collection du B.C.E.O.M. » dont la vocation est d'informer objectivement sur les divers équipements modernes.

P. Hullot.

### **Dégradation microbienne des matériaux.**

Rapport de l'Association des ingénieurs en anticorrosion, publié par les Éditions Technip, Paris, 1974; 203 p.; 68 F.

L'activité biologique des microbes dans les milieux naturels est un élément majeur de la conservation ou de l'évolution des équilibres au sein des « éco-systèmes » et les ambiances industrielles ne lui échappent pas.

Il est d'expérience commune que les substances d'origine vivante peuvent servir d'aliment aux micro-organismes qui y trouvent à la fois une source de carbone et d'énergie. Il existe cependant des microbes capables de retirer cette fourniture énergétique indispensable de l'oxydation de composés minéraux réduits tandis que le  $CO_2$  apporte le carbone.

Aussi ne faut-il pas s'étonner d'observer des proliférations microbiennes dans des milieux artificiels présumés défavorables à la vie. Il en résulte des nuisances très diverses comme la corrosion des métaux (certaines bactéries produisent des acides minéraux forts comme l'acide sulfurique!), l'attaque des pierres calcaires ou même du béton. Plus curieusement, il n'est jusqu'aux huiles de coupe ou aux carburants qui ne puissent être dégradés.

Une autre nuisance est l'obstruction des canalisations ou l'entartrage des récipients par la masse des corps microbiens en prolifération ou par leurs sécrétions éventuellement incrustées de dépôts minéraux. L'ouvrage qui rassemble les 16 rapports exposés au cours d'une journée d'étude réunissant des microbiologistes et des ingénieurs propose des moyens de lutte appropriés, fondés surtout sur l'emploi de substances antiseptiques (détergents, chlorophénols...) capables d'être elles-mêmes à l'origine de pollutions et qu'il convient de n'utiliser qu'à bon escient. Il est bien précisé qu'il n'existe pas de solution

universelle et que chaque cas précis doit faire l'objet d'une étude approfondie.

C'est à ce prix qu'on peut espérer venir à bout de nuisances dont l'origine réelle est souvent méconnue et l'importance économique considérable.

P. Rossignol.

**Radiation chemistry of monomers, polymers and plastics,**  
par Joseph E. Wilson,  
publié par Marcel Dekker Inc., New York, 1974; 633 p.;  
\$ 49,50.

La chimie sous rayonnements des systèmes polymériques est une science relativement récente qui a pourtant déjà à son actif de très nombreux travaux de base et quelques réalisations industrielles. L'intérêt de ce domaine réside dans le fait que le développement des centrales nucléaires fournit un sous-produit abondant, le rayonnement, dont la valorisation doit permettre une meilleure rentabilité des générateurs nucléaires. De plus, les nécessités de réaliser des installations d'irradiation industrielles ont conduit au développement d'une nouvelle génération d'accélérateurs d'électrons qui permettent d'assurer dès maintenant des cadences de production élevées et un prix de traitement modique. Le livre de J. E. Wilson fait le point des applications des rayonnements dans le domaine des polymères et de l'industrie des matières plastiques. Le premier chapitre est une introduction qui renferme les notions de base sur les sources de rayonnement et l'origine de la chimie sous rayonnement. Les effets primaires des différents types de rayonnement sur la matière sont décrits dans un deuxième chapitre qui traite également des problèmes de dosimétrie. Le troisième chapitre aborde les modifications chimiques induites dans la matière irradiée et décrit la nature des espèces réactives intermédiaires et leur mode de formation. Le quatrième chapitre traite de la chimie sous rayonnement des petites molécules tant en milieu organique que dans les solutions aqueuses. Les problèmes de polymérisation en milieu homogène sont analysés dans le cinquième chapitre tandis que le chapitre 6 est consacré à la polymérisation des monomères solides. L'auteur passe ensuite en revue les résultats obtenus dans l'étude de la radiolyse des polymères (chapitre 7) et se tourne vers des considérations plus directement liées aux applications industrielles. C'est ainsi que le chapitre 8 décrit les polymérisations en émulsion et le durcissement des systèmes réticulants tels que les formulations de polyesters, tandis que le chapitre 9 est consacré au greffage des monomères sur les films et le chapitre 10 au greffage sur les fibres textiles.

Ce livre dresse un panorama complet des réactions amorcées par les rayonnements en chimie macromoléculaire et en raison même de l'étendue du domaine couvert le traitement reste souvent très superficiel. Il contient néanmoins dans un volume relativement réduit de nombreux renseignements et à ce titre, et bien que son prix paraisse excessif, il peut être recommandé comme introduction aux étudiants ou aux techniciens qui désirent se familiariser avec les problèmes de la chimie sous rayonnement appliquée aux polymères.

A. Chapiro.

### **Modern quantitative analysis experiments for non-chemistry majors,**

par George G. Guilbaut,

publié par Marcel Dekker, New York, 1974; 241 p.;  
\$ 7,75.

Ce livre rassemble un certain nombre de manipulations d'analyse quantitative, mises au point à l'Université de New-Orléans. Les expériences proposées ont été choisies de façon à souligner l'intérêt et les différents domaines d'application de l'analyse quantitative; elles intéressent à la fois la médecine, la pharmacie, la chimie, la biologie et la physique.

Quatre grands thèmes sont envisagés :

*titrimétrie* : volumétrie, pHmétrie, titrages d'oxydo-réduction, titrages de complexes,

*méthodes électrochimiques* : potentiométrie, ampérométrie, coulométrie, *méthodes optiques* : absorption moléculaire, absorption atomique, spectroscopie d'émission,

*méthodes de séparation* : chromatographie, électrophorèse, échange ionique.

Pour chacun d'eux, un rappel de cours assez général est présenté; puis une liste de quelques ouvrages à consulter est proposée, d'où une possibilité d'approfondir les différents sujets traités. Les manipulations proprement dites suivent ensuite le plan suivant : but de la manipulation, rappels précis dans le cadre de l'exemple choisi, liste des appareils et réactifs nécessaires, mode opératoire, résultats, quelques questions permettant de s'assurer de la compréhension de la manipulation effectuée.

Chacune d'entre elles est réalisable en trois ou quatre heures.

L'utilisation d'une balance de précision, les calculs d'erreur concernant l'appareillage volumétrique (burette, pipette), des données telles que produits de solubilité, constantes d'acidité, potentiels d'électrode figurent en appendice, ce qui nous semble judicieux et très utile. Remarquons que certaines méthodes classiques d'analyse quantitative,

comme la gravimétrie, ont été volontairement laissées de côté au profit des techniques plus modernes.

Si cet ouvrage a été conçu en premier lieu pour des étudiants débutants, nombreux seront les enseignants et les chercheurs qui sauront également l'apprécier.

M. Tardy.

**Handbook of geochemistry. Vol. II-4,**  
édité sous la direction de K. H. Wedepohl, assisté de  
C. W. Correns, D. M. Shaw, K. K. Turekian et J. Zemann,  
publié par Springer-Verlag, Berlin, 1974; 113 fig.; 898 p.;  
U.S. \$ 122,20.

Ce volume constitue la suite du Traité de géochimie édité en reliure à feuillets mobiles. Il contient des compléments sur certains éléments et des fascicules traitant d'éléments qui n'avaient pas encore été envisagés dans les premiers volumes.

Les principes de classification restent évidemment les mêmes. Les éléments chimiques font l'objet de chapitres classés dans l'ordre du numéro atomique. Chaque chapitre est divisé en 14 Sections traitant de la chimie cristalline, des isotopes, de l'abondance dans les météorites et les cosmos, des roches ignées, les roches sédimentaires, du comportement de l'élément dans les processus magmatiques, métamorphiques et les processus d'altération, de la chimie en solution, de biogéochimie et de l'importance économique. Actuellement l'étude complète de 25 éléments est publiée. Pour les autres, encore incomplètes, quelques Sections restent à paraître.

Néanmoins ce traité rassemble déjà des articles de synthèse de haute qualité et un nombre très important de données nécessaires aux géochimistes et à tous ceux qui s'intéressent aux Sciences de la Terre.

J. Faucherre.

**Experimental electrochemistry for chemists,**  
par D. T. Sawyer and J. L. Roberts Jr.,  
publié par John Wiley, Chichester, 1974; 435 p.; £ 9,90.

Avec beaucoup de modestie les auteurs indiquent que cet ouvrage a été principalement rédigé à l'intention des non-électrochimistes afin de contribuer à une meilleure connaissance des avantages offerts par l'emploi des méthodes électrochimiques dans les laboratoires d'analyse et de recherche.

En fait nous découvrons un livre extrêmement clair et parfaitement documenté sur les principes fondamentaux et la mise en œuvre expérimentale des méthodes modernes utilisées en électrochimie. Après un bref rappel de généralités, un premier chapitre très détaillé expose le principe des électrodes indicatrices, l'évaluation des potentiels de jonction et le problème de l'échelle absolue des potentiels dans différents solvants. On y trouve aussi la réalisation d'électrodes de référence pour différents milieux y compris les solvants organiques et les sels fondus; de nombreux détails pratiques concernant l'usage de ces électrodes soit en potentiométrie, soit en voltamétrie sont précisés. Dans les chapitres suivants, on trouve de nombreux renseignements sur la réalisation de cellules électrochimiques utilisées dans chaque type d'expérimentation y compris le spectroélectrochimie, l'usage des solvants et des électrolytes supports, leur purification et les tests de pureté, la réalisation des dispositifs électroniques utilisant par exemple les amplificateurs opérationnels et même un miniordinateur couplé, les méthodes d'optimisation des données acquises. Enfin, les quatre derniers chapitres exposent les derniers progrès concernant les principales méthodes utilisées en électrochimie: mesures potentiométriques, méthodes impulsives à potentiel ou à courant contrôlé, méthodes analytiques.

On notera que chaque chapitre expose très clairement les principes généraux, puis les schémas de principe ainsi que des détails extrêmement utiles pour la construction effective des dispositifs; enfin un certain nombre de résultats et leur interprétation sont donnés à titre d'exemple.

Il s'agit d'un ouvrage de base de grande qualité, utile à tous les expérimentateurs dans les laboratoires de chimie et d'électrochimie.

M. Chemla.

**Encyclopedia of electrochemistry of the elements, Vol. II et Vol. III,**  
par Allen J. Bard,  
publié par Marcel Dekker, New York,  
Vol. II: 1974; 515 p.; \$ 60,00,  
Vol. III: 1975; 432 p.; \$ 60,00.

Le Professeur Bard de l'Université d'Austin a entrepris l'édition d'une Encyclopédie de l'électrochimie des éléments qui serait l'équivalent des grands Traités internationaux déjà bien connus pour la chimie minérale ou la chimie organique. Il s'agit, pour chacun des éléments du tableau de Mendéléïev de collecter toutes les propriétés physico-chimiques, thermodynamiques ou cinétiques utiles à la description des phénomènes électrochimiques qui peuvent être observés. Quoique

de nombreux Traités d'électrochimie fondamentale existent déjà, un tel ouvrage n'avait jamais été réalisé précédemment.

Pour chaque élément, les différents auteurs ont un plan commun que l'on peut subdiviser en cinq rubriques fondamentales.

Les deux premières parties exposent les différentes données thermodynamiques obtenues soit par des méthodes d'équilibre (potentiel standard ou potentiel normal dans les solutions aqueuses, dans les solutions non aqueuses ainsi que les sels fondus), soit par des méthodes voltamétriques (potentiel de demi-vague ainsi que grandeurs cinétiques de transport).

Les deux parties suivantes traitent des propriétés spécifiques de l'interface électrode-solution (propriétés de double couche, courant d'échange, coefficients de transfert) ainsi qu'une description de toutes les réactions électrochimiques susceptibles de se produire, leurs constantes de vitesse et leurs mécanismes, les ordres de réaction, les transformations électroniques superficielles.

Enfin, le dernier paragraphe indique les derniers progrès dans les applications industrielles adaptées à chaque élément. On y trouvera selon le cas les problèmes de production industrielle, raffinage électrolytique, électrodéposition, corrosion, batteries, etc...

Dans chaque cas, les auteurs se doivent de sélectionner les résultats parus dans la littérature afin de faire apparaître les données numériques les plus fiables, les phénomènes les plus originaux et d'une manière générale les observations susceptibles d'initier des recherches nouvelles. La longueur des chapitres peut varier notablement selon l'élément considéré. Ainsi, le tome II traite des 8 éléments: As, O, B, Re, Cu, Ta, Nb, Tc. Le style très condensé ainsi que la présentation de nombreux tableaux permet de rassembler un très grand nombre de renseignements sur les propriétés électrochimiques de ces éléments. On y trouve en particulier des études extrêmement intéressantes dans le cas des méthodes de production et des propriétés superficielles de niobium et du tantale, les réactions extrêmement complexes de l'oxygène, les formations d'oxyde chimisorbé, la description des expériences ellipsométriques; dans le cas du cuivre, les études les plus récentes sur les mécanismes des réactions en solutions aqueuses, ou en solvants organiques, les mécanismes d'électrocristallisation, les processus de germination ou d'adsorption, le rôle des points d'émergence de dislocation sur les mono-cristaux, les phénomènes photovoltaïques, l'électrodéposition d'alliage, le polissage électrolytique, ainsi que les méthodes de revêtement sans électrode.

Le tome III, compte tenu de l'importance de ces éléments, ne traite que le phosphore, le cobalt et le nickel. Comme dans tous les autres chapitres, on retrouve les données thermodynamiques habituelles avec des diagrammes de Pourbaix correspondants. Dans le cas du phosphore de très nombreuses données numériques résumant les propriétés d'un très grand nombre de composés organo-phosphorés. Ce sont les propriétés du cobalt et du nickel qui constituent la majeure partie de ce volume. Les caractéristiques polarographiques de ces éléments dans toutes les transformations d'oxydo-réduction en fonction de l'état de complexation permettent de connaître l'énergie de stabilisation des champs de ligands. Des données sélectionnées sur les mécanismes des différentes étapes des transformations sont présentées. Les caractéristiques voltampérométriques en fonction de structures de complexes, y compris les stéréoisomères, montrent l'existence d'étapes différentes selon l'interaction avec les ligands. En ce qui concerne le cobalt, quelques résultats sont donnés sur les applications industrielles; par contre, cette partie appliquée est bien plus développée dans le cas du nickel où l'on retrouve de nombreux résultats extrêmement importants sur les propriétés des oxydes en présence de divers électrolytes, la croissance cristalline, le rôle des inhibiteurs, le polissage électrolytique, ainsi que les phénomènes de nivellement, l'usage des oxydes de nickel dans les batteries, les propriétés électrochimiques des divers alliages de nickel ainsi que les propriétés de l'électrode catalytique au nickel de Raney.

D'une manière générale, cette collection rassemble toutes les données actuelles sur les propriétés des éléments, l'état d'avancement de la recherche dans le domaine fondamental ou appliqué. La documentation très fournie permet de distinguer les domaines de pointe actuels. Cet ouvrage doit servir de document de base à tous programmes de recherche en électrochimie.

M. Chemla.

**Proceedings of the third tihany symposium on radiation chemistry,**  
by Janos Dobo and Peter Hedvig,  
publié par Akademiai Kiado, Budapest, 1972; 2 tomes;  
1 458 p.

Le troisième symposium de Tihany (Hongrie) s'est tenu sur les bords du lac Balaton, du 10 au 15 mai 1971. Ces deux importants volumes contiennent toutes les communications qui y ont été présentées. Au total, 150 mémoires exposent les principaux résultats obtenus en recherche fondamentale, ainsi que quelques applications industrielles. Les sujets traités sont nombreux: réactions ions-molécules, processus primaires (ioniques et radicalaires), nature et propriété de l'électron solvaté, polymères, effets de T.E.L., radiolyse de solutions aqueuses de composés d'intérêt biologique. Ils retracent assez bien les tendances actuelles de la chimie sous rayonnement. On peut toutefois regretter que la part de la radiolyse pulsée soit peu importante.

Le prochain symposium de Tihany aura lieu en juin 1976, et permettra de mesurer le chemin parcouru en cinq ans. Un des intérêts de ces rencontres est de permettre de faire le point, en anglais, sur les recherches effectuées dans des pays tels que l'U.R.S.S., la Hongrie, la Tchécoslovaquie, la Pologne, etc.  
*Christiane Ferradini.*

**Tratat de chimia compușilor macromoleculari,**  
**par Cristofor Simionescu et Dorel Feldman,**  
**publié par Editura Didactică și Pedagogică București**  
**(Roumanie), 1974; 256 p.**

Le deuxième volume de cette série constitue une excellente mise à jour dans le domaine des polymérisations par voie ionique qui ont connu un développement important ces dernières années. La polymérisation anionique est ainsi traitée sur 150 pages avec une description détaillée des systèmes catalytiques, de l'influence des solvants, de la température et des contre ions. Dans ce chapitre, on aborde par ailleurs l'amorçage des polymérisations par voie radiochimique et par voie électrochimique, la télomérisation anionique ainsi que la copolymérisation anionique. Une partie importante de l'ouvrage est ensuite consacrée à la polymérisation anionique par coordination : catalyseurs Ziegler-Natta, formation de polymères stéréoréguliers, polymérisation d'aldéhydes et de dioléfines. Une deuxième partie de l'ouvrage comporte une discussion détaillée de la polymérisation et de la copolymérisation cationique. Dans une troisième partie les auteurs abordent enfin les problèmes de séquençage et de greffage par voie ionique. Bien que publié en roumain, cet ouvrage est bien accessible à un lecteur français. Comme il comporte une bibliographie très importante (880 références), où sont cités entre autres les travaux effectués dans les pays de l'Est, il peut apporter des informations utiles aux chercheurs travaillant dans le domaine de la polymérisation ionique. Du fait de sa valeur didactique, on peut par ailleurs recommander vivement cet ouvrage au personnel enseignant.  
*G. Riess.*

**Manuel pratique de chromatographie en phase liquide,**  
**par R. Rosset, M. Caude et A. Jardy,**  
**publié par Varian; Orsay, 1975; 280 p.; F 85,50.**

La chromatographie a pris une place importante depuis une trentaine d'années tant en chimie analytique qu'en chimie préparative. Après la chromatographie de partage (liquide-liquide) et la chromatographie sur papier, la chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.) a donné aux chimistes un moyen d'analyse rapide, de manipulation aisée et d'un prix modique. Malheureusement, la C.P.G. n'est pas applicable directement aux produits peu volatils (masse moléculaire > 300), aux produits thermostables et aux produits ionisés. Par contre, la chromatographie en phase liquide (C.P.L.) limitée jusqu'ici par des problèmes technologiques (faibles vitesses d'élution donc séparation lente, absences de détecteurs...), a un champ d'application pratiquement illimité, et présente en outre une efficacité supérieure à celle de la C.P.G. La mise au point de détecteurs et une élution sous pression à grande vitesse ont permis de faire accomplir à cette technique des progrès importants qui la rendent maintenant d'un emploi aisé dans les laboratoires. Le prix de l'appareillage, beaucoup plus élevé que celui d'une C.P.G., en limite, pour le moment, la diffusion. Ne se substituant pas à la C.P.G., mais la complétant heureusement, cette technique est appelée à un succès certain notamment dans les laboratoires de chimie organique. L'importance que prend la C.P.L. a conduit M. Rosset et ses collaborateurs à publier cet ouvrage qui est avant tout un « manuel pratique » destiné à familiariser le lecteur avec les possibilités d'emploi de cette technique. Après une présentation générale de la chromatographie en phase liquide et de ses bases théoriques, les auteurs examinent tout d'abord les aspects pratiques liés à l'optimisation des conditions d'analyse et au choix de l'appareillage (injecteur, colonne, détecteur, ...). Les différentes variantes de cette technique sont ensuite étudiées : chromatographie liquide-liquide, liquide-solide, d'échange d'ions, d'exclusion, transposition de la chromatographie en couche mince à la chromatographie en phase liquide sur colonne. Dans les 2 chapitres suivants, il est abordé les problèmes liés à l'analyse quantitative et à la chromatographie préparative. Chacun de ces chapitres est accompagné d'une bibliographie importante. Enfin, dans les trois derniers chapitres sont rassemblés 350 références générales concernant la C.P.L. et ses applications, une liste d'ouvrages et de revues traitant de la chromatographie et enfin une liste d'équipements et d'accessoires pour la C.P.L. (avec l'adresse des fournisseurs correspondants). Cet ouvrage constitue une base importante et nécessaire pour tous ceux qui désirent utiliser la C.P.L. Le succès qu'il doit rencontrer étant lié au développement de cette technique.  
*D. Bernard.*

**Organic reactions, Vol. 22, O. G. Dauben,**  
**publié par John Wiley; Chichester, 1975; 474 p.; £ 14,50.**

Ce vingt-deuxième volume de la collection des « Organic reactions » se compose de quatre parties ayant trait à des sujets importants de la chimie organique moderne.

Le premier chapitre, écrit par S. R. Rhoads et N. R. Raulins, occupe plus de la moitié du présent ouvrage et concerne les réarrangements de Claisen et de Cope.

La réaction de réarrangement, thermiquement induite, d'un éther de vinyle et d'allyle, observée par Claisen en 1912, a été depuis considérablement étendue et exploitée pour son intérêt en synthèse. Les deux auteurs ont essayé de regrouper les nombreux travaux ayant trait à cette réaction et au réarrangement de même type observé par Cope en 1940. Toutes les références couvrent la période 1943-janvier 1972 et font suite à celles contenues dans le premier condensé sur le sujet du n° 2 d'« Organic reactions » (1944).

Toutes les transpositions sigmatropiques d'ordre [3,3] du même type ont été également retenues, c'est-à-dire les réarrangements *ortho* et *para* en série aromatique, les réarrangements avec ouverture de chaîne, leurs analogues « amino » et « thio-Claisen », l'« oxy-Cope », et d'autres variantes où les insaturations correspondent à des fonctions imine et isocyanate.

Certains cas ont été exclus comme les réarrangements nécessitant une catalyse acide, les transpositions sigmatropiques d'ordre [1,3], le « photoClaisen » et le « photoCope » et quelques autres cas limites. L'important tableau d'exemples qui termine ce chapitre a été composé avec un souci de nouveauté et d'intérêt en synthèse. Il convient de noter que les auteurs ont pris soin de nous donner une quinzaine de références d'ouvrages récents susceptibles de permettre au chercheur d'approfondir divers secteurs de cet important domaine de la chimie.

G. H. Posner est l'auteur du second chapitre et l'a consacré aux réactions de substitution par des dérivés organométalliques du cuivre. C'est parce que le couplage sélectif entre un substrat organique et un dérivé organométallique du cuivre se fait mieux, jusqu'à aujourd'hui, dans des conditions stœchiométriques que catalytiques et plus encore par les organocuprates que par les organocupreux complexés ou non, que l'essentiel de ce chapitre a été consacré aux organocuprates. Les divers types d'organocuprates y sont comparés; les divers mécanismes possibles de substitution sont donnés, de même que les limitations et l'intérêt synthétique de ces réactions. Un tableau très développé des applications de ces réactions termine le chapitre.

Le 3<sup>e</sup> chapitre a pour thème la réduction de Clemmensen des cétones. La précédente revue dans « Organic reactions » sur cette réduction des cétones et des aldéhydes par le zinc et l'acide chlorhydrique date de 1942. E. Wedeys refond dans ce chapitre une revue complète sur le sujet en développant l'intérêt et les applications de la réduction traditionnelle en milieu aqueux, mais également de sa récente extension aux milieux anhydres mise au point par S. Yamamura et coll. Enfin, l'auteur compare les propriétés des intermédiaires possibles de réduction avec d'autres entités organométalliques du zinc. Un important tableau couvrant la période 1941-1971 termine le chapitre.

Le 4<sup>e</sup> chapitre est de M. W. Rathke et traite de la réaction de Réformatsky. Il rassemble les faits les plus importants pour la compréhension et l'utilisation de cette réaction depuis le dernier chapitre d'« Organic reactions » sur ce sujet (n° 1, 1942). La nature des intermédiaires réactionnels, les réactions parallèles et la stéréochimie y sont abordés. Le chapitre se termine par des exemples couvrant la période 1941-1971. Ce volume 22 constitue donc une remise à jour de trois types de réactions déjà décrites dans « Organic reactions ». Il permet également une large information sur l'intérêt en synthèse de cette réaction récente : la substitution par les dérivés organométalliques du cuivre. On ne peut douter du succès de cet ouvrage.

*A. Commerçon.*

**Polymer-plastics technology and engineering, Vol. 2,**  
**sous la direction de L. Naturman,**  
**publié par Marcel Dekker, New York, 1973; 262 p.;**  
**\$ 25,50.**

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

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

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

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

Utilisation des *silanes cationiques* comme agents de couplage pour les thermoplastiques, par Ed. Pluddeman (Dow Corning).  
*Percement des circuits imprimés multicouches*, par A. Kobayashi et T. Tsukada (Tokyo Shibaura Electric Co.).  
Propriétés des résines de *polycarbonates*, par A. R. Kazanjian (Dow Chemical).  
Rubans adhésifs *sensibles à la pression*, la mesure et les facteurs de leurs propriétés adhésives, leurs compositions, par M. Toyama et T. Ito (Nichiban Co.).  
*Tenue à l'impact des mousses de polymères*, par D. M. Schwaber (Monarch Rubber).  
On le voit, les sujets traités restent à la frontière de la recherche orientée et de l'application et intéresseront surtout les chercheurs des sociétés qui fabriquent ou utilisent des plastiques.  
G. Mavel.

**The selectivity of drugs,**  
par Adrien Albert,  
publié par Chapman and Hall, Londres, 1975; 64 p.;  
£ 1,30.

Cet ouvrage fait partie d'une série (« outline studies in biology ») dont les principaux titres sont : biochimie du cerveau, pharmacologie biochimique, vinologie moléculaire, immunochimie, différenciation cellulaire, ... destinée à servir d'introduction aux concepts de la biologie moderne.

La finalité de cette collection consiste à mettre à la disposition des étudiants une trame pour une étude approfondie à l'aide de traités et de publications originales.

Dans le présent volume, après avoir exposé l'historique des travaux ayant permis d'établir les corrélations entre structure et activité biologique, l'auteur illustre les principes qui régissent la sélectivité d'action des molécules. Enfin, le dernier chapitre aborde le problème de l'apparition de résistance des organismes vivants vis-à-vis de ces molécules. Ce petit livre destiné avant tout à des étudiants en biochimie et en biologie intéresse également le chimiste qui y trouvera une introduction et une illustration claire à un cours de chimiothérapie.  
D. Bernard.

**XXIVth International congress of Pure and Applied Chemistry, Hamburg, 1973, Vol. 6 : Radiochemistry,**  
publié par Butterworths, 1974; 167 p.

Cette publication de l'IUPAC regroupe les conférences plénières et les principaux exposés donnés dans le cadre de la section Radiochimie du XXIV<sup>e</sup> Congrès de Chimie Pure et Appliquée (Hambourg, 1973). Pour ce qui concerne l'aspect fondamental, on y trouve essentiellement quatre mises au point, russes et américaines, concernant les développements de la production et de la chimie des éléments transuraniens, jusqu'à  $Z = 105$  [Nielsbohrium (Ns) ou Hahnium (Ha)] (depuis,  $Z = 106$  a été produit et identifié par ses propriétés nucléaires) et les projets visant, dans chacun des pays, à la synthèse des éléments superlourds (non encore réussie à ce jour). L'aspect appliqué de la recherche sur les éléments radioactifs apparaît dans quatre autres articles traitant de la technologie et du traitement des combustibles nucléaires, de l'application des méthodes radiochimiques et des indicateurs radioactifs à l'étude des problèmes d'environnement ou de technologie.  
R. Guillaumont.

**Gas cleaning for air quality control (Industrial and Environmental Health and Safety Requirements),**  
édité par J. M. Marchello et J. J. Kelly,  
publié par Marcel Dekker; New York, 1975; 420 p.;  
\$ 23,50.

Cet ouvrage est un guide pratique destiné aux hygiénistes, dont la mission est de contrôler et d'épurer l'air atmosphérique.

Le premier chapitre traite des techniques de contrôle (définition des caractéristiques de l'air pur, description des techniques de régulation, caractéristiques des émissions observées, échantillonnage).

Les chapitres suivants constituent une description détaillée et critique des différents appareils utilisés pour l'épuration de l'air atmosphérique, par enlèvement des particules liquides ou solides, ou encore des gaz nocifs. Cette description est complétée par une étude permettant d'apprécier le coût des informations et observations réalisées à grande échelle, ainsi que le coût des divers équipements, comparativement à leurs performances, utilisés dans la pratique courante : filtres et cyclones, précipitateurs électrostatiques, dispositifs d'épuration, etc...  
En résumé, cet ouvrage s'adresse essentiellement aux hygiénistes et aux ingénieurs ayant pour mission l'étude et l'épuration de l'air atmosphérique ainsi qu'à tous les juristes qui s'intéressent aux problèmes de l'environnement.  
L. Marsigny.

**Applied spectroscopy reviews,**  
édité sous la direction d'Edward G. Brame Jr,  
publié par Marcel Dekker, New York,  
Vol. 6, 1973; 375 p.; \$ 21,50. Vol. 8, Part. B, 1974;  
293 p.; \$ 29,50.

Les sujets couverts par le volume 6 des Applied spectroscopy reviews sont d'une large diversité, en ce qui concerne tant les techniques employées que les applications envisagées.

*Spectres dichroïques des biopolymères orientés par écoulement*, par A. Wada (Univ. de Tokyo) (30 p., 40 réf.).

Ces études, qui permettent de définir précisément les caractéristiques des chromophores des molécules par rapport aux axes de celles-ci (et, par là même, le cas échéant, d'en étudier les propriétés hydrodynamiques, les propriétés d'adsorption vis-à-vis de petites molécules, etc.), sont illustrées par des exemples bien détaillés sur l'actine F, l'A.D.N. et l'A.R.N., ainsi que divers polypeptides.

*Spectroscopie infrarouge rapide par transformée de Fourier*, par P. R. Griffiths (Sadtlter), C. T. Foskett et R. Curbelo (Digilab) (47 p., 73 réf.).

L'application de la spectroscopie par transformée de Fourier de l'interférométrie — technique qui doit beaucoup aux chercheurs français de Bellevue — connaît un grand développement pour l'obtention des spectres conventionnels grâce aux avantages qu'elle offre pour ce qui est de la rapidité et de la sensibilité des mesures ainsi que de la précision des déterminations de fréquences. Illustrée par des exemples d'appareillages de la gamme Digilab, cette revue cite diverses utilisations typiques (en absorption) ou plus originales (émission de sources éloignées, spectroastronomie, émission de corps organiques, études en réflexion).

*Diffraction des neutrons et spectres de vibrations des cristaux moléculaires*, par T. Kitagawa (Univ. d'Osaka) (56 p., 134 réf.).

N'obéissant pas aux règles de sélection qui s'appliquent à l'infrarouge ou au Raman, la diffusion cohérente ou incohérente des neutrons fournit des données qui enrichissent la connaissance des vibrations des cristaux moléculaires, même en tenant compte des limitations actuelles des méthodes d'analyse. Le polyéthylène et le benzène solide offrent deux cas exemplaires, dont les études d'absorption infrarouge, de diffusion Raman et neutronique, de diffraction X, les mesures de chaleur spécifique et de constantes élastiques permettent l'élucidation. On trouvera également ici traitée, de manière moins exhaustive, l'application de la méthode à l'étude de la rotation interne des méthyles de l'éthane, des mouvements de l'eau de cristallisation d'hydrates minéraux, des transitions de phases d'ions ou de molécules globulaires, des spectres de fréquence des chaînes de polymères (l'auteur a déjà consacré une revue détaillée à ces derniers dans *Adv. Polym. Sci.*).

*Caractérisation des plasmas à haute température et haute densité par analyse de leur radiation*, par H. Conrads (Euratom, K.F.A.) (55 p., 97 réf.).

A partir des caractéristiques des rayonnements discrets ou continus émis par un plasma relativement dense et fortement ionisé (y compris du rayonnement neutronique dans le cas des hautes énergies) et des effets qu'il produit sur un rayonnement incident, l'auteur montre comment on peut déterminer les caractéristiques du milieu (densité moyenne d'énergie, température, densité et dimensions, etc.).

*Spectroscopie des cristaux liquides*, par S. Chandrasekhar et N. V. Madhusudana (Univ. Mysore) (123 p., 478 réf.).

Les cristaux liquides — et principalement les nématiques — connaissent, depuis les travaux de Saupe, un regain d'intérêt et quelques applications pratiques pour la visualisation; on en a tenté des descriptions de plus en plus fines par l'emploi de diverses techniques spectroscopiques que les auteurs présentent en grand détail et tour à tour : infrarouge sur des échantillons orientés, Raman, visible-U.V., R.M.N. à basse ou moyenne résolution de divers noyaux (proton, deutéron, azote-14, etc.), R.P.E., relaxation nucléaire et diélectrique, diffusion Rayleigh et Brillouin, effet Mössbauer. Au passage, les auteurs exposent l'usage des cristaux nématiques comme matrice pour obtenir des spectres de R.M.N. orientés.

*Analyse des polluants métalliques particuliers par spectroscopie d'émission*, par G. A. Sacks (Univ. Michigan) et S. W. Brewer (Eastern Michigan Univ.) (37 p., 139 réf.).

Les méthodes d'analyse basées sur l'émission dans une décharge électrique, une flamme ou sous rayons X sont présentées sous forme technique (préparation des échantillons, étalonnage, performances en sensibilité, reproductibilité, etc.) plus ou moins longuement selon le métal (ainsi 8 pages sont consacrées à Be) avec une liste de références pour chaque élément métallique susceptible d'être rencontré; le cas des échantillons complexes est traité plus particulièrement. La partie B du volume 8 (la partie A due à G. M. Ayling concerne l'identification spectroscopique des composés organiques en micro-quantité) comporte les trois revues suivantes du domaine de la spectroscopie classique.

*Structure de l'eau et de ses solutions*, à partir des données de l'infrarouge et du Raman, par N. J. Hornung et G. R. Choppin (Florida State Univ.) et G. Renovitch (Florida A & M Univ.) (33 p., 70 réf.).  
A partir d'une sélection d'articles de la littérature sur l'eau (H<sub>2</sub>O, HOD, D<sub>2</sub>O) dans les solvants inertes ou polaires, dans des ternaires avec solvant inerte-solvant actif, les auteurs discutent la validité des modèles (milieu continu ou mélange de *n*-mers) proposés

à la suite de Bernal et Fowler, et concluent à l'impossibilité d'un choix entre eux pour le moment encore. L'examen est étendu brièvement au cas des solutions électrolytiques et des clathrates.

*Effets de solvant en spectroscopie électronique*, par M. F. Nicol (U.C.L.A.) (45 p., 66 réf.).

La discussion, limitée aux interactions physiques entre molécules (en excluant donc toute liaison hydrogène, transfert de charge, etc.) et à leur effet sur l'énergie des transitions (le cas des intensités et des formes de raies étant beaucoup moins bien élucidé à ce jour) part des principales théories décrivant les interactions dipôle-dipôle, dipôle-dipôle induit, etc. en signalant au passage les raffinements apportés aux modèles classiques de London, etc. L'illustration des analyses ainsi possibles est prise parmi les systèmes aromatiques inerts en milieu polaire, les aromatiques polaires, les colorants, merocyanines, etc.

*Spectres infrarouges et Raman et vibrations de réseau de cristaux ioniques : fluorures et oxydes*, par I. Nakagawa (Tohoku Univ.) (56 p., 54 réf.).

En partant de cristaux cubiques ou uniaxiaux *diatomiques*, dont il rappelle l'analyse des vibrations de réseau par les modèles dynamiques — ce qu'il illustre par des calculs de courbes de dispersion effectuées pour LiF, NaF et GaP (cristaux d'ionocité décroissante) — l'auteur introduit la détermination des potentiels interioniques et en trace les limites. La discussion est particulièrement orientée vers les cristaux contenant des ions de transition, qui, souvent, possèdent des propriétés magnétiques et diélectriques particulières.

G. Mavel.

**Chimie analytique quantitative. Tome I : Méthodes chimiques et physico-chimiques ; 6<sup>e</sup> édition,**  
par G. Charlot,  
publié par Masson et Cie, Paris, 1974 ; 322 p.

Il s'agit là de la sixième édition entièrement refondue de l'ouvrage : Les méthodes de la chimie analytique, analyse quantitative minérale. Que le lecteur ne s'y trompe pas ! S'il va retrouver dans cet ouvrage, avec satisfaction, tous les éléments qui ont contribué au succès des précédentes éditions, il va également découvrir de nouveaux chapitres et de nombreux compléments. Une large place est ainsi faite aux réactions dans les solvants autres que l'eau (et surtout à leur prévision) et aux phénomènes de partage (partage entre deux solvants, échangeurs d'ions, chromatographie).

La seconde partie est consacrée aux méthodes de mesure et elle présente en particulier les problèmes de précision des mesures, les différents types de courbes de titrage et la détermination des points équivalents, les indicateurs colorés et la réalisation de solutions titrées.

Après ces données générales l'auteur passe en revue diverses méthodes analytiques et tout particulièrement les méthodes électrochimiques. Une dernière partie traite du problème de la mise en solution et de l'échantillonnage.

Les notions présentées le sont très clairement et de nombreux exemples et schémas permettent au lecteur de se familiariser avec les mécanismes de raisonnement.

Le chimiste analyste trouvera là l'ouvrage de référence qui lui permettra d'aborder une recherche. Les tables de données numériques abondent et la bibliographie relative à chaque chapitre a moins de dix ans en général. L'analyste occasionnel pourra y découvrir une solution élégante à un problème de séparation ou de dosage. L'étudiant également tirera un grand profit de la consultation de ce livre.

R. Bonnaire.

**Chimie analytique quantitative. Tome II : Méthodes sélectionnées d'analyse chimique des éléments ; 6<sup>e</sup> édition,**  
par G. Charlot,  
publié par Masson et Cie, 1974 ; 248 p.

Alors que le tome I, qui traite des méthodes chimiques et physico-chimiques, constitue, à mon sens, un excellent ouvrage de cours ou de complément de cours pour l'étudiant, le tome II, plus spécialisé dans les méthodes d'analyse chimique des éléments, m'a paru plus utile au chercheur.

En effet un chercheur peut être : soit amené à résoudre un problème de séparation entre différents métaux ou composés métalliques contenus dans un minerai ; soit confronté au problème du dosage d'un élément. Dans ce deuxième tome le chercheur trouvera tous les renseignements cherchés, ou à défaut, une excellente bibliographie appropriée à son problème.

Le plan de l'ouvrage est simple ; celui-ci est divisé en 56 chapitres, chacun d'eux correspondant à un élément ou à une famille d'éléments (par exemple : les platinoïdes).

Chaque élément est classé par ordre alphabétique, il en résulte que l'ouvrage est très facile à consulter dès qu'un problème se pose.

D. Brodzki.

**The organic chemistry of tellurium,**  
par Kurt J. Irgolic,  
publié par Gordon and Breach, Londres, 1974 ; 452 p. ;  
£ 12,60.

Les monographies sur des sujets bien délimités de chimie organique sont toujours très utiles. Une nouvelle preuve vient d'en être apportée par M. le Professeur K. J. Irgolic en présentant un fort intéressant ouvrage sur la chimie organique du tellure qui, jusqu'à ces dernières années, n'avait reçu qu'assez peu d'attention.

Après avoir brièvement rappelé les propriétés du tellure, l'auteur passe en revue en une vingtaine de pages les méthodes d'introduction du tellure dans diverses molécules organiques, et aborde ensuite une description complète des composés organiques du tellure, dont il indique les modes de préparation, la réactivité chimique et les propriétés physiques et physicochimiques.

En complément les techniques de dosage du tellure organique et les aspects biologiques de composés organiques du tellure sont succinctement décrits.

L'abondante bibliographie comprend 450 références, entre 1840 et 1971, et cite, en en faisant une courte analyse, 69 brevets. Ce livre important, sur un sujet encore peu exploré, est fort bien présenté et remarquable par sa clarté et sa concision. Il constitue, pour un prix raisonnable, une source d'information indispensable pour tout chimiste organicien spécialement intéressé par la chimie organique du tellure et par celle, relativement comparable, du sélénium.

H. Lumbroso.

**Résines de polyesters saturés et insaturés pour peintures et vernis,**  
par J. Berteaux,  
publié par A.F.T.P.V., Paris, 1975 ; 164 p.

L'importance des résines dérivées des polyesters n'a cessé de s'affirmer depuis plusieurs années dans l'industrie des peintures et vernis. C'est pour répondre aux questions que l'on peut se poser sur ce sujet que cette mise au point a été publiée. Après avoir situé la place de ce type de composés dans l'économie, l'auteur examine successivement les différentes classes de polyesters ayant une application industrielle (résines polyesters saturés, résines alkydes, polycarbonates, résines à base d'acides phthaliqes, résines pour peinture en poudre...). A la fin du volume, les références d'une douzaine de traités généraux sont indiquées.

Cet ouvrage n'est « ni un traité, ni un précis de formulation » c'est avant tout un ouvrage de vulgarisation présentant aux profanes un aspect de la chimie des peintures et vernis.

Il s'adressera particulièrement aux étudiants et aux chimistes non spécialistes qui désirent voir une application industrielle de la chimie macromoléculaire.

D. Bernard.

**Spectroscopie chimique et photochimie dans l'ultra-violet du vide,**  
par C. Sandorfy, P. J. Anslos et M. B. Robin,  
publié par D. Reidel, Dordrecht, 1974 ; 598 p. ; Dfl 140,-.

Ce livre est le compte rendu d'une rencontre qui s'est tenue à Valmorin (Québec), du 5 au 17 août 1973, sous les auspices de l'OTAN et de la Société Royale du Canada. Les Conférenciers sont des spectroscopistes ou des photochimistes travaillant dans la région peu explorée située entre 600 et 2 000 Å.

L'ouvrage débute par un bref historique sur la spectroscopie de l'ultra-violet du vide, sur les transitions Rydberg et la spectroscopie photo-électronique. Les auteurs examinent ensuite les résultats obtenus dans les trois disciplines précitées. Sans pouvoir être exhaustif, les principaux centres d'intérêt se situent autour de sujets aussi variés que la classification des transitions photoélectroniques, les sources d'U.V. du vide, la photoionisation ou la photofragmentation des radicaux, la spectroscopie de dichroïsme circulaire magnétique, la photolyse U.V. des matrices à basse température ou la production d'espèces excitées au cours d'une photodissociation.

L'ouvrage accorde un grand intérêt à certaines questions plus théoriques telles que les transitions Rydberg dans les grosses molécules, la répartition énergétique dans les photofragments ou la localisabilité électronique (loges) en tant que point de départ du calcul de fonctions d'onde élaborées. Le dernier chapitre est consacré à la photochimie dans les atmosphères planétaires et les molécules interstellaires.

En résumé, cet excellent livre passe en revue les questions théoriques et pratiques qui se posent aux spectroscopistes et aux photochimistes confrontés aux problèmes de l'ultra-violet du vide. L'ouvrage décrit des techniques avancées et fournit une abondante bibliographie. Il est à conseiller aux photochimistes travaillant en photochimie non préparative et aux spectroscopistes intéressés par les états excités du type Rydberg ou non.

J. Lebreton.

# Communiqués et informations

## Conférence

M. G. Posner, Professeur Associé Fulbright à l'Université Pierre-et-Marie-Curie (Paris VI) pour l'année 1975-1976, donnera le mercredi 12 novembre 1975, à 16 h 30, Tour 15, amphithéâtre 15, 4, place Jussieu, Paris (5<sup>e</sup>), une conférence ayant pour titre : *Alumina as a reagent in organic synthesis, Applications to elimination, substitution, and reduction reactions.*

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

Le prochain séminaire aura lieu, à 16 h 30, le mercredi 19 novembre 1975, à l'École, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie (Paris 5<sup>e</sup>), Amphithéâtre A. Le Professeur A. R. Katritzky présentera une conférence intitulée : *Les cycloadditions de bétaines hétéroaromatiques à six chaînons.*

## Réunion du Groupe Français des Argiles

La prochaine réunion aura lieu mardi 18 novembre 1975, à 9 heures, à l'Institut d'Astrophysique, 98, boulevard Arago, Paris (14<sup>e</sup>).  
La réunion a pour thème : *Interactions argiles-molécules d'intérêt biologique (synthèses prébiotiques).*

## Conférence RMN biologique

Le Docteur S. Smallcombe (California Institute of Technology, Pasadena, U.S.A.) fera une conférence le mercredi 19 novembre à 14 h 30, à l'Amphithéâtre Arago, de l'École Polytechnique, 52, rue du Cardinal-Lemoine, 75005 Paris, sur les sujets suivants : *Kinetics of Ribonuclease Folding by Temperature Jump P.M.R.*  
*The Mechanism of Catalysis in Serine Proteases by <sup>13</sup>C N.M.R.*

## Conférences du groupe des laboratoires de Vitry-Thiais

Elles auront lieu à 10 heures dans l'Auditorium du Groupe.

24 novembre 1975, Mme Moreau (C.E.R.C.O.A., Thiais) : *Les antibiotiques aminosidiques : méthodes*

*d'étude des mécanismes de résistance des bactéries.*

1<sup>er</sup> décembre 1975, Mme Alfsen (Faculté de Médecine, Paris) :

*Étude du rôle des interactions soluté-solvant dans une réaction enzymatique : comparaison entre un enzyme soluble et un enzyme membranaire.*

15 décembre 1975, M. Lab'ia (C.E.R.C.O.A., Thiais) :

*Étude des problèmes posés par la résistance des bactéries aux pénicillines et céphalosporines.*

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

*Photochimie des composés carbonylés et applications.*

Mardi 2 décembre 1975, M. R. Rosset (E.S.P.C.I., Paris) :

*Progrès récents de la chromatographie en phase liquide rapide. Applications à l'analyse organique.*

Mardi 9 décembre 1975, M. J. D. Fourneron (C.N.R.S., E.N.S.) :

*Stéréochimie des cyclisations acido-catalysées de polyènes.*

## Visites de laboratoires organisées par l'A.N.R.T.

En liaison avec le Club Lyonnais de Chromatographie, le G.A.M.S. et la Société Chimique de France, l'Association Nationale de la Recherche Scientifique organise les mardi 2 et mercredi 3 décembre 1975, 4 visites dans la région Rhône-Alpes : Elf-Erap, École Supérieure de Chimie, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, Centre d'Études et de Recherches des macromolécules végétales.

Pour tous renseignements, s'adresser à l'A.N.R.T., 44, rue Copernic, 75116 Paris. Tél. 552.30.50.

## Séminaires de chimie de l'état solide

Les Séminaires de chimie de l'état solide, pour leur dixième et dernière année, vous invitent les 19 et 20 février 1976 à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse

(Campus de Rangueil, autobus n° 2 ou 24) à une réunion (sous l'égide de Pierre Piganiol) sur le thème :

*Bilans et perspectives de la chimie des solides iono-covalents.*

Les personnes désirant déjeuner sur place sont priées d'envoyer 25 F (un jour) ou 50 F (deux jours) à J. Suchet, Laboratoire de chimie structurale, Université René-Descartes, 4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06.

Le programme est le suivant :

Jeudi 19 février (bilan) :

9 heures, E. F. Bertaut (Directeur du Laboratoire des rayons X du C.N.R.S., Grenoble) : *Bilan de la chimie du solide magnétique 1966-1975.*

10 heures, M. Chemla (Professeur à l'Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris) et F. Benière (Professeur à l'Université de Rennes) : *Bilan de la chimie du solide conducteur ionique 1966-1975.*

11 h 30, M. Mocellin (Centre des matériaux, École Nationale Supérieure des Mines, Corbeil) et A.-M. Anthony (Centre de recherches sur la physique des hautes températures du C.N.R.S., Orléans) : *Bilan de la chimie du solide réfractaire 1966-1975.*

14 h 30, R. Lamartine, G. Bertholon, M. F. Vincent-Falquet et R. Perrin (Groupe de recherches sur les phénomènes, Université Claude-Bernard, Lyon) : *Bilan de la chimie du solide organique moléculaire 1966-1975.*

15 h 30, C. Wippler (Directeur de l'École d'Application des Hauts Polymères, Strasbourg) : *Bilan de la chimie du solide macromoléculaire 1966-1975.*

17 heures, J. P. Suchet (Laboratoire de chimie structurale, associé au C.N.R.S., Université René-Descartes, Paris) : *Bilan de la chimie du solide semiconducteur électronique 1966-1975.*

Vendredi 20 février 1976 (perspectives) :

9 heures, P. Piganiol (Président de l'Association Internationale des Futuribles, Paris) : *Les méthodes de prospective en chimie.*

9 h 45, *Perspectives de développement des relations entre chimie des solides et physique.*

10 h 30, G. Montel (Professeur à l'Institut National Polytechnique, Toulouse) : *Perspectives de développement des relations entre chimie des solides et biologie.*

11 h 45, *Perspectives d'avenir de la chimie des solides*, Table ronde animée par P. Hagenmuller (Professeur à l'Université de Bordeaux, Directeur du laboratoire de chimie du solide du C.N.R.S.) avec la participation attendue de Mme Anthony et MM. Bertaut, Bonnier, Bronoël, Chemla, Collongues, Durand, Hérold, Lamartine, Mocellin, Montel, Paulus, Piganiol, Rouxel, Suchet, Traverse, Wippler, etc...

14 h 30, M. Paulus (Directeur du Laboratoire d'étude et de synthèse des microstructures du C.N.R.S., Meudon) : *Dispersion par lyophilisation en vue du frittage basse température.*

15 h 15, A. Hérold (Professeur à l'Université de Nancy) : *Composés d'insertion du carbone.*

16 h 30, J. Rouxel (Professeur à l'Université de Nantes) : *Chalcogénures lamellaires et composés intercalaires dérivés.*

17 h 15, G. Bronoël (Laboratoire d'électrochimie du C.N.R.S., Meudon) : *Matériaux pour les nouveaux générateurs électrochimiques.*

18 heures, J. Suchet : *Dix ans de séminaires !*

## Groupe d'études de chimie organométallique (GECOM)

La troisième réunion du GECOM s'est tenue du 26 au 30 avril 1975 à Laruns

(Pyrénées-Atlantiques). Au cours de ce colloque sept conférences ont été présentées par T. Chan (Montréal), G. Chiusoli (Novara), C. Floriani (Pise), P. Harrison (Nottingham), H. Kagan (Orsay), A. Lattes (Toulouse) et J. Levisalles (Paris).

La prochaine réunion aura lieu à Villers-le-Lac (Doubs) du 26 au 30 avril 1976. Elle consistera en huit conférences et en courtes communications que tout participant pourra être invité à exposer. L'emploi du temps du GECOM laisse une place importante aux discussions générales et permet à une cinquantaine de chercheurs appartenant à tous les domaines de la chimie organométallique de confronter leurs résultats.

Les personnes qui souhaiteraient y participer sont invitées à poser leur candidature en écrivant dès maintenant à B. Gautheron, Laboratoire de chimie des organométalliques, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21000 Dijon. Des renseignements complémentaires peuvent être obtenus à la même adresse ou auprès des membres du comité d'organisation : C. Agami (Paris), R. Amoureux (Lyon), B. Gautheron (Dijon), A. Lattes (Toulouse), L. Miginiac (Poitiers), H. Patin (Rennes) et J. C. Pommier (Bordeaux).

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

Sous le patronage de la Société Chimique Belge et du Groupe Français des Polymères, le Laboratoire des hauts polymères de l'Université Catholique de Louvain organisera ce colloque du 9 au 11 juin 1976, à Louvain-la-Neuve (Belgique).

Les thèmes principaux sont les suivants :

1. *Morphologie et structure des polymères semi-cristallins.*

2. *Aspects cinétiques de la cristallisation des polymères.*

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

4. *Propriétés physiques 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 15.11.75 et un texte complet (500-1 000 mots) pour le 15.1.76.

La correspondance est à adresser au Professeur J. P. Mercier, Laboratoire des hauts polymères, Université de Louvain, Place Croix-du-Sud, 1, 1348 Louvain-la-Neuve (Belgique).

## Conférence E.U.C.H.E.M.

La conférence E.U.C.H.E.M. n° 75 aura pour thème : *Synthesis and Modification of Oligo- and Polysaccharides.* Elle se tiendra du 6 au 8 juillet 1976 à Galway (Irlande). Si vous souhaitez recevoir les circulaires relatives à cette réunion, écrivez au Professeur Pierre Sinaÿ, Laboratoire de biochimie structurale, U.E.R. de Sciences Fondamentales et Appliquées, 45045 Orléans Cedex.

## V<sup>e</sup> Symposium international de chimie médicinale

Organisé par la Société de Chimie Thérapeutique sous le patronage de l'IUPAC, ce symposium se tiendra à Paris du 19 au 22 juillet 1976.

Pour tous renseignements, écrire à l'adresse suivante : Congress Secretary, Vth International Symposium on Medicinal Chemistry, 49, rue Saint-André-des-Arts, 75006 Paris.

## Groupe d'Étude de Chimie Organique (G.E.C.O.)

La seizième réunion du G.E.C.O. s'est tenue du 2 au 8 septembre 1975 au Château de Locquénolé (Morbihan).

Cinquante-sept personnes, dont douze étrangers, y participaient. Le programme comprenait 21 « impromptus » et les dix conférences suivantes :

J. F. Biellmann : *Chimie et biochimie d'un coenzyme : le nicotamide adénine dinucléotide.*

J. Cantacuzène, J. Cousseman et M. Blanchard :

*Sur le financement de la recherche scientifique en France.*

P. Caubère : *Éliminations-additions en présence de bases complexes en série cyclénique.*

A. R. Katritsky : *Les sept niveaux du chimiste organicien.*

A. Kende : *Thermal and photochemical energy surfaces for methylenecyclopropanes.*

Nguyen Trong Anh : *Étude théorique de l'induction asymétrique.*

G. Olah : *Electrophilic reactions.*

P. Potier : *Synthèses biomimétiques de produits naturels.*

J. B. Robert : *Obtention de molécules à grands cycles à partir de dérivés organophosphorés hétérocycliques.*

G. Schroeder : *Chemistry and properties of large ring systems.*

Le Comité d'Organisation de G.E.C.O. XVII, qui se déroulera du 1<sup>er</sup> au 7 septembre 1976, dans un lieu qui n'est pas encore fixé, est composé de MM. H. Bouas-Laurent, J. C. Jacquesy, Nguyen Trong Anh et J. Reisse.

Les candidatures peuvent être adressées avant le 15 janvier 1976 à M. H. Bouas-Laurent, Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence.

## Cinquième congrès international sur le gaz naturel liquéfié

Le Cinquième Congrès International avec exposition spécialisée, « Le Gaz Liquéfié », se tiendra du 19 août au 1<sup>er</sup> septembre 1977 à Düsseldorf et sera la seule manifestation internationale sur ce thème.

Les thèmes du congrès sont les suivants : *Commerce international du gaz naturel liquéfié, projets de transport de grande envergure, traitement et liquéfaction du gaz naturel, installations pour la couverture des besoins de pointe, systèmes de stockage, aspects de sécurité, aspects économiques et juridiques.*

L'exposition internationale montrera : installations de liquéfaction du gaz et leurs équipements, appareils de mesure, installations pour gaz à très basses températures, installations de réévaporation des gaz à très basses températures, ouvrages écrits sur ces thèmes.

De plus amples renseignements sur le congrès et l'exposition sont fournis par

### Conférence internationale sur la technologie des revêtements organiques superficiels

(Athènes, 20-26 juillet 1975)

L'Université d'État de New York organise depuis déjà plusieurs années, aux États-Unis, des conférences ayant pour but une rencontre de spécialistes auxquels une série d'exposés permettent la présentation et la discussion des problèmes scientifiques et techniques dans des domaines choisis en raison de leur importance technique. Ces conférences permettent d'initier à un sujet, de manière approfondie, des scientifiques et des ingénieurs n'ayant pas une expérience poussée du domaine.

Pour la première fois une conférence de ce type a été organisée en Europe, avec le soutien de l'Université d'État de New York. La conférence était dirigée par le Professeur Patsis et avait pour thème : « Organic Coatings Technology ». Le Comité d'Organisation comportait le Pr. Herman Mark, le Pr. J. B. Donnet, le Dr. F. Eirich et le Pr. J. W. Vanderhoff.

Les conférences portaient sur : La stabilité et la floculation des solutions de polymères (J. B. Donnet). Le greffage des macromolécules sur des surfaces solides (E. Papirer, A. Vidal, J. B. Donnet). La chimie et la mise en œuvre des résines acryliques (W. H. Brendley). Le traitement des revêtements par U.V. et électrons (Z. Schroeter). La déposition des polymères sur des surfaces solides (J. Lahaye, J. B. Donnet). Les encres d'impression (J. W. Vanderhoff). Réactions de polymères sur des surfaces solides (K. Haman). L'évolution des résines acryliques dans l'industrie européenne des revêtements (D. J. Kerrison). L'analyse thermique des couches minces de polymère (Z. Schroeter). La formation et le séchage des films à partir de latex (J. W. Vanderhoff). Nouveaux polymères pour revêtements (W. J. Miss).

La conférence qui comportait des participants de 11 nationalités a connu un réel succès et il est prévu qu'une seconde conférence du même type sera organisée l'an prochain, sans doute à Athènes, qui offre un cadre particulièrement séduisant pour une telle réunion internationale. Toutes informations pourront être obtenues auprès du Dr. Angelos V. Patsis, C.S.B. 209 State University College, New Paltz, New York 12561. Tél. 914.257.2175.

### 4<sup>e</sup> Conférence internationale de thermodynamique chimique

Les communications présentées et discutées à Montpellier (26-30 août 1975) au cours de la 4<sup>e</sup> Conférence Internationale de Thermodynamique Chimique, colloque associé du C.N.R.S., sous l'égide de l'IUPAC, ont été rassemblées en 9 volumes distribués aux participants deux mois à l'avance. Le tirage a été effectué de façon à pouvoir en assurer le service à des personnes intéressées, mais qui n'auraient pu se rendre à la Conférence.

On peut se les procurer, moyennant une participation aux frais de 160 F (impression : 150 F, emballage et expédition : 10 F), en écrivant à Mlle Lucienne Chevalier, C.R.M.T. du C.N.R.S., 26, rue du 141<sup>e</sup>-R.I.A., F-13003 Marseille.

Le chèque correspondant doit être libellé à l'ordre de « Colloque de thermochimie » sans indication de nom.

### Stages de formation continue

#### Stages de l'École Supérieure d'Application des Corps Gras

##### I. Stages pour ingénieurs et assimilés

- A. Stages de cours et de conférences
- A.1. Les acides gras et leurs produits de transformation.
  - A.2. Théorie et technologie de la savonnerie.
  - A.3. Théorie et technologie de la fabrication des agents de surface.
  - A.4. Bases théoriques et pratiques de la cosmétologie.
  - A.5. La lipochimie et l'industrie des peintures et vernis.
  - A.6. Structure et propriétés des corps gras.
  - A.7. Structure des acides aminés et des protéines.
  - A.8. Analyse des corps gras.
  - A.9. Analyse des aminoacides et des tourteaux.
  - A.10. Biochimie des lipides et des protéines.
  - A.11. Technologie de l'huilerie.
  - A.12. Technologie de la margarinerie.
  - A.13. L'automatisation : principe et exemples d'application.

##### B. Stages théoriques et pratiques

- B.1. Altération des huiles par oxydation et chauffage.
- B.2. La chromatographie liquide et ses applications dans le domaine des corps gras.
- B.3. Analyse des protéines et des aminoacides.

##### C. Stages de travaux pratiques

- C.1. Étude de la structure des glycérides.
- C.2. Application de la R.M.N. basse résolution à la détermination du pourcentage de solides dans les graisses.
- C.3. Dosage des insecticides organochlorés et organophosphorés.
- C.4. Applications de l'absorption atomique dans le domaine des corps gras.
- C.5. Initiation à la chromatographie en phase gazeuse des acides gras et des stérols.

##### II. Stages pour techniciens

##### B. Stages théoriques et pratiques

- B.4. Initiation à l'analyse des huiles et des graisses.
- B.5. Initiation à l'analyse des corps gras animaux.

##### C. Stages de travaux pratiques

- C.6. Initiation à la chromatographie en phase gazeuse des acides gras et des stérols.
- C.7. Initiation aux spectrophotométries ultraviolette et infrarouge.
- C.8. Analyse des tourteaux.
- C.9. Analyse des suifs destinés au lait réengraissé pour veaux.

##### III. Stages pour cadres administratifs, commerciaux et du marketing

##### A. Stages théoriques

- A.14. Notions sommaires sur l'industrie des corps gras alimentaires.
- A.15. Notions sommaires sur la savonnerie et les détergents.

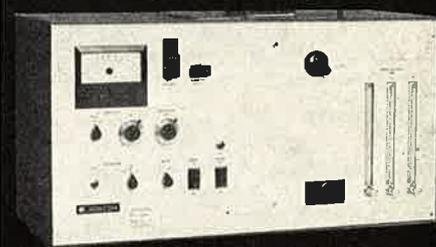
D'une façon générale, les stages de cours et de conférences pour ingénieurs et assimilés sont numérotés dans l'ordre chronologique de leur déroulement, c'est-à-dire que les stages numérotés de A.1 à A.5 auront lieu dans les deux premiers trimestres 1976 et ceux numérotés de A.6 à A.13 dans le dernier trimestre 1976. Les stages de Travaux pratiques ont en principe lieu au mois d'avril, fin juin, début juillet, septembre et début octobre.

Pour tous renseignements, E.S.A.C.G., 5, boulevard de Latour-Maubourg, 75007 Paris. Tél. 555.07.73.

# SPECTROSCOPIE D'EMISSION MOLECULAIRE

Cl.Br.I P.As.Sb.  
S.Se.Te. B.Si...

*Enfin une méthode d'analyse simple et fiable.*



## MECA™

- Technique nouvelle : émission moléculaire en cavité
- Mise en œuvre rapide, sans préparation d'échantillons
- Injection reproductible de faibles volumes (q.q. µl)
- Très grande sensibilité - analyse de traces.

Analyse et recherche  
Contrôle de pollution  
Recherche des anions



## RECOMAT S.A.

7, Rue des Epinettes  
75017 PARIS  
TÉL. : 228-35-50 +

## Stages organisés par le C.E.M.A.C.O.

**Chimie thérapeutique** : du 1 au 5 décembre 1975, à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, à l'intention des ingénieurs et cadres de l'industrie chimique, sous la direction de M. R. Royer, Directeur de recherches au C.N.R.S.

**Thèmes** : pharmacologie, biologie moléculaire, pharmaco-physicochimie, pharmaco-chimie prévisionnelle, chimie thérapeutique, chimie organique biologique, organisation professionnelle, application clinique, pharmacochimie systématique.

**Participation** : 2 500 F (logement compris) déductibles de la taxe sur la formation.

Pour tout renseignement, s'adresser au secrétariat du C.E.M.A.C.O., E.N.S.C.M., 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier Cedex. Tél. (67) 63.52.73, poste 319.

## Stage organisé par le Laboratoire de chimie analytique de l'E.S.C.I.L.

Le Laboratoire de chimie analytique (E.S.C.I.L.) de l'Université de Lyon I (MM. Lamotte et Porthault) organise un stage de chromatographie en phase liquide à haute performance, la semaine du 2 au 6 février 1976.

Seront alternés : exposés, discussions et manipulations sur les différentes techniques de chromatographie en phase liquide y compris une manipulation de remplissage de colonnes avec des particules à fines granulométries et des applications concrètes en fin de stage.

Les frais de participation à cette session sont de 1 500 F. Le nombre de places est limité. Pour tout renseignement complémentaire, contacter le Laboratoire de chimie analytique III (E.S.C.I.L.), 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne. Tél. (78) 52.07.04, postes 36-17 et 35-38.

## Stages de formation professionnelle continue de l'Institut universitaire de technologie de Montpellier

1. Formation de base en chimie (2 au 6 février 1976) : 800 F.

2. Réactions acido-basiques et d'oxydo-réduction. Applications aux dosages (8 au 12 mars 1976) : 800 F.

3. Réactions de formation de complexes et de précipitation. Applications aux dosages (31 mai au 4 juin 1976) : 800 F.

4. Connaissances générales en chimie organique (23 au 27 février 1976) : 800 F.

5. Initiation aux méthodes d'électroanalyse (3 au 14 mai 1976) : 1 600 F.

6. Utilisation des méthodes spectrales d'analyse U.V., I.R. et R.M.N. en chimie organique (26 au 30 avril 1976) : 900 F.

7. Initiation aux méthodes optiques d'analyse minérale (27 septembre au 1<sup>er</sup> octobre) : 900 F.

8. Formation de base en technologie chimique (10 au 21 mai 1976) : 2 200 F.

9. Thermogravimétrie. Analyse thermique (8 au 12 mars 1976) : 900 F.

10. Applications des rayons X : diffraction X et fluorescence X (27 septembre au 1<sup>er</sup> octobre) : 900 F.

11. Initiation à la chromatographie en phase vapeur (31 mai au 4 juin 1976) : 900 F.

12. Analyse et traitement des eaux résiduaires (20 au 24 septembre 1976 et 25 au 29 octobre 1976) : 1 100 F × 2.

13. Initiation au travail des plastiques (22 au 26 mars 1976) : 900 F.

14. Initiation à l'application des méthodes statistiques à l'analyse chimique (13 au 17 décembre 1976) : 800 F.

15. Initiation à la spectrométrie de masse. Utilisation en chimie organique (14 au 16 juin 1976) : 450 F.

16. Formation mathématique de base (11 au 15 octobre 1976) : 800 F.

Les demandes d'inscription et de renseignements complémentaires sont à adresser à Institut universitaire de technologie, Département de chimie, 99, avenue d'Occitanie, 34075 Montpellier Cedex. Tél. (67) 63.38.86.

## Stages organisés par l'I.P.S.O.I.

Pendant l'année 1976, l'Institut de Pétrochimie et Synthèse Organique Industrielle organise les stages suivants :

Cycle n° 1 : Chimie organique moderne, 17 au 19 février, 16 au 18 mars, 20 au 22 avril, 11 au 13 mai.

Cycle n° 2 : Méthodologie de la recherche expérimentale, 15 au 19 mars.

Cycle n° 3 : Rôle du solvant en chimie organique, 26 au 30 avril.

Cycle n° 4 : Stratégie et progrès récents en synthèse organique, 12 au 14 octobre, 16 au 18 novembre, 14 au 16 décembre.

Cycle n° 5 : Les mécanismes réactionnels en chimie organique, 4 au 8 octobre.

Cycle n° 6 : Méthodes modernes de spectroscopie moléculaire, 22 au 26 novembre.

Pour tous renseignements, s'adresser au Secrétariat de l'I.P.S.O.I., rue Henri-Poincaré, 13013 Marseille.

## Stage sur les méthodes d'analyse thermique et leur application à l'étude des matériaux.

Dans le cadre des enseignements dispensés par le Centre National de la Recherche Scientifique, Service de l'Enseignement des Techniques Avancées de la Recherche (S.E.T.A.R.), un stage de 5 jours se déroulera du 8 au 12 mars 1976, au Centre d'Études de Chimie Métallurgique du C.N.R.S., 15, rue Georges-Urbain, 94400 Vitry-sur-Seine, France, organisé par C. Duval, Directeur de Recherche Honoraire au C.N.R.S. et M<sup>lle</sup> Harmelin, Chargé de Recherche au C.N.R.S.

L'enseignement est destiné aux chercheurs, ingénieurs et techniciens, du secteur public et privé, désireux d'acquérir les connaissances de base utiles pour l'application des techniques de l'analyse thermique à la caractérisation des matériaux, principalement en chimie inorganique et en chimie métallurgique.

Les demandes d'inscription et de renseignements doivent être adressées à : Secrétariat du S.E.T.A.R., 27, rue Paul-Bert, 94200 Ivry, France, avant le 15 janvier 1976. Le stage est gratuit pour les membres du C.N.R.S. et des formations associées. Les droits d'inscription s'élèvent à 800 F pour les entreprises.

## Informations S.C.F.

- 44 Réunions**  
Séminaire de la S.C.F. du jeudi 18 décembre 1975, à Paris  
Division de chimie physique et chimie minérale : Journées de chimie de coordination des 25 et 26 novembre 1975, à Paris  
Section d'Orléans : séance du lundi 17 novembre 1975  
Section de Lyon : séances des jeudis 4, 18 décembre 1975 et du jeudi 8 janvier 1976
- 47 Communiqués**  
Division de chimie analytique  
Division de chimie physique et chimie minérale  
Division de l'enseignement
- 48 Compte rendu des séances des Sections régionales**  
Section d'Orléans
- 49 Nouveaux Membres**
- 49 Demandes et offres diverses**
- 50 Sommaires des fascicules de septembre-octobre 1975 du B.S.C.F.**

## Réunions

### Séminaires de la S.C.F.

#### Séance du jeudi 18 décembre 1975

Ce séminaire, organisé par la Division de chimie organique, aura lieu à 14 h 30, dans l'amphi. A, de l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris. Les deux conférences suivantes seront présentées :

*La liaison silicium-carbone : méthodes de formation et réactivité appliquée à la synthèse organique ; résultats récents*, par le Professeur R. Calas (Doyen honoraire de l'Université de Bordeaux).

*Syntheses via organocopper compounds and properties of new products*, par le Professeur Docteur Th. Kauffmann (Université de Münster).

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

### Division de chimie physique et chimie minérale

#### Journées de chimie de coordination

Paris, 25 et 26 novembre 1975

Les Journées de chimie de coordination auront lieu, à partir de 9 heures, le mardi 25 et le mercredi 26 novembre 1975 à l'amphithéâtre Henri-Mineur de l'Institut d'Astrophysique, 98 bis, boulevard Arago, 75005 Paris.

Le programme de ces Journées est le suivant :

#### Mardi 25 novembre

9 heures (1), Conférence de M. Nguyen Quy Dao, Lauréat du prix de la Division de chimie physique et chimie minérale : *Études structurales des composés définis des systèmes ternaires MF — UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O (M = Cs, Rb, K, Na, NH<sub>4</sub>).*

10 heures (2), H. Brusset, S. Chourou, Nguyen Quy Dao : *Structures cristallines des composés K<sub>3</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>F<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O et Na<sub>3</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>F<sub>7</sub> · 6H<sub>2</sub>O.*

10 h 20 (3), A. Perrin et J. Prigent :

*Le nitrate de dihydroxoduranyle et son complexe avec le nitrate de potassium.*

10 h 40 (4), R. Fourcade et G. Mascherpa :

*Liaison fluor et heptacoordination AX<sub>6</sub>E de l'antimoine III dans les fluoroantimonates.*

11 heures (5), P. Courtin et J. Lefebvre :

*Introduction de molybdène dans la structure de certains polyanions tungstiques.*

11 h 20 (6), J. Zarembowitch, L. Bokobza-Sebagh et D. Gandolfo : *Effets de la coordination d'un hétérocycle sur les spectres de vibration. Intérêt de leur analyse.*

14 h 20 (7), Conférence de MM. Jean-François Labarre et Claude Leibovici, Lauréats du prix Sûe de la Société Chimique de France : *Analyse conformationnelle en chimie moléculaire. Un exemple d'un heureux mariage théorie-expérience.*

15 h 20 (8), O. Kahn et B. Briat :

*Interaction d'échange dans les complexes binucléaires du chrome. Mécanisme et modèle orbitalaire.*

15 h 40 (9), M. Bigorgne :

*Groupe de symétrie et équivalence des liaisons dans les complexes.*

16 heures (10), D. Vivien et J. F. Gibson :

*Étude R.P.E. de l'ion Mn<sup>2+</sup> dans Zn(Mn)Cl<sub>2</sub>(OPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.*

#### Mercredi 26 novembre

9 heures (11), Conférence de M. Pierre Braunstein, Lauréat du prix de la Division de chimie physique et chimie minérale : *Titre non parvenu.*

10 heures (12), B. Demersem, G. Bouquet et M. Bigorgne :

*Nouvelles synthèses de (πC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti(CO)<sub>2</sub>.*

10 h 20 (15), J. P. Barbier et R. Hugel :

*Coordination des halogénures de manganèse II, nickel II et cobalt II, avec la N-N'-diéthylurée et la N-N'-diméthylurée.*

10 h 40 (14), J. Mazières et J. Lefebvre :

*Étude de la formation de complexes de l'antimoine pentavalent avec l'acide tartrique.*

11 heures (15), A. Bahoun et J. Lefebvre :

*Mécanisme de la réduction de SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup> par l'hexacyanoferrate II en milieu HCl 1,2 M.*

11 h 20 (16), Mme I. Bkouche-Waksman et M. P. L'Haridon :

*Structures cristallines des composés de solvation CoCl<sub>2</sub> · 2,5 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH et CoBr<sub>2</sub> · 3 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.*

## Présentation des conférenciers

### M. Nguyen Quy Dao



M. Nguyen Quy Dao, né en 1937 à Haiphong, est venu en France au cours de ses études secondaires. Ingénieur de l'École Centrale de Paris, il a soutenu en 1967 une thèse de Doctorat ès sciences sur les uranates d'ammonium et le pentafluoxyuranate d'ammonium.

M. Nguyen Quy Dao a effectué diverses missions de recherches à l'Université d'Erlangen-Nurnberg en 1968 et au King's College de Londres en 1970. Il a reçu en 1975 le prix de la Division de chimie physique et chimie minérale de la Société Chimique de France, ex-aequo avec M. P. Braunstein.

Ses recherches actuelles portent sur : *le phénomène de condensation des ions complexes minéraux : mise en évidence des ions condensés par diffraction des rayons X sur monocristaux, et conséquences dues aux modes de condensations dans les spectres vibrationnels.*

### M. Jean-François Labarre



M. Jean-François Labarre est né en 1936 à Nancy. Ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Toulouse, Docteur ès sciences, il est depuis 1974 Directeur de recherches au C.N.R.S. Il travaille au laboratoire de chimie de coordination de Toulouse.

M. Labarre fut nommé en 1967 Staff member of the NATO Advanced Study Institute in Theoretical Chemistry of Oxford. Ses recherches ont été couronnées en 1972 par la médaille d'argent du C.N.R.S. et en 1975 par le prix P. Sûe de la Société Chimique de France, qu'il partage avec M. C. Leibovici.

Ses recherches ont été poursuivies en collaboration active avec de nombreux chercheurs étrangers. Depuis 1970 elles sont engagées dans trois directions principales :

1. *Étude magnétooptique et théorique de la structure électronique des cycles minéraux : strobilisme (existence d'un courant de cycle) ou non-strobilisme (modèle des îles « localisées » à trois centres de Dewar).*  
en collaboration avec R. A. Shaw (Londres) pour les cycles (P. N), O. Glemser (Göttingen) pour les cycles (S. N), L. V. Vilkov (Moscou) pour les cycles (Al. N), B. A. Arbizov (Kazan) pour les cycles (P. O), I. Haiduc (Cluj) pour les cycles (Si. Si) et R. Goodrow (Munich) pour les cycles (P. B).

2. *Analyse conformationnelle théorique des molécules à système électronique localisé : confrontation théorie (méthodes CNDO/2 et INDO)-expérience (spectroscopie de micro-ondes, diffraction électronique).*

en collaboration avec R. L. Kuczkowski (Ann Arbor), H. Dreizler (Kiel), I. Hargittai (Budapest), V. Spiridonov (Moscou), D. W. H. Rankin (Edimbourg) et C. Leibovici (S.N.P.A., Pau).

3. *Mise au point et exploitation de méthodes quantiques originales (fiabiles et peu onéreuses) pour le calcul des structures électroniques, des conformations et des propriétés monoélectroniques des complexes d'éléments de transition dans leur état fondamental,*  
en collaboration avec P. Durand (Toulouse), C. J. Ballhausen (Copenhague) et E. Clementi (Novare).

### M. Pierre Braunstein



M. Pierre Braunstein est né en 1947 à Mulhouse. Il est ingénieur de l'École Supérieure de Chimie de la même ville, Docteur ès sciences, et Chargé de recherches au C.N.R.S. Il a travaillé dans le laboratoire du professeur Dehand à l'Institut de Chimie de Strasbourg, puis à l'Inorganic Department of the University College de Londres, chez le Professeur Sir R. S. Nyholm, et poursuit actuellement ses recherches dans le laboratoire du Professeur E. O. Fischer, prix Nobel, à l'Anorganisch Chemisches Laboratorium des Technischen Universität, à München.

Il a été décerné à M. Braunstein en 1969 le prix Woelting de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse.

en 1972 un prix de thèse par l'Association pour le développement des relations avec l'industrie auprès des Universités de Strasbourg, et en 1975 le prix de la Division de chimie physique et chimie minérale de la Société Chimique de France, ex-aequo avec M. Quy Dao. M. Braunstein effectue des recherches dans les domaines suivants : *Synthèse et réactivité des complexes organométalliques et de coordination des métaux de transition. Recherche de voies d'accès aux liaisons métal-carbone. Complexes polymétalliques contenant des liaisons métal-métal stabilisées par des ligands tels que CO, phosphines, etc...*

## Résumés des conférences et communications

### 1. Études structurales des composés définis des systèmes ternaires MF — UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O (M = Cs, Rb, K, Na, NH<sub>4</sub>), par M. Nguyen Quy Dao.

Nous nous proposons d'exposer dans cette communication un certain nombre de résultats obtenus par diffraction des rayons X sur des monocristaux et par spectrophotométries infrarouge et Raman des composés définis des systèmes ternaires MF — UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O (M = Cs, Rb, K, Na, NH<sub>4</sub>). Nous décrivons les structures cristallines des composés suivants : M<sub>3</sub>UO<sub>2</sub>F<sub>5</sub> (M = Cs, Rb, K, NH<sub>4</sub>) 1; K<sub>5</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>9</sub> 2; M<sub>4</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>8</sub> — 2H<sub>2</sub>O (M = Cs, Rb) 3; Cs<sub>2</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>8</sub> — 2H<sub>2</sub>O] 4; K<sub>3</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>7</sub> — 2H<sub>2</sub>O 5 et Na<sub>3</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>7</sub> — 6H<sub>2</sub>O 6; K<sub>3</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>F<sub>9</sub> — H<sub>2</sub>O] — 2H<sub>2</sub>O 7; K<sub>2</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>F<sub>8</sub> — H<sub>2</sub>O] — 3H<sub>2</sub>O 8. Dans la première famille 1, il a été montré l'existence d'un ion mononucléaire UO<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>2-</sup> de symétrie approximative D<sub>3h</sub>. Par condensation à l'aide d'un simple pont de deux ions UO<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>2-</sup>, on obtient l'ion binucléaire (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>6</sub><sup>2-</sup> qui existe dans le composé 2. A l'aide d'un double pont fluor, la condensation donne l'ion binucléaire (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>8</sub><sup>2-</sup> 3 ou l'ion homologue [(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>8</sub> — 2H<sub>2</sub>O]<sup>2-</sup> 4. Ces ions binucléaires s'enchaînent ensuite entre eux à l'aide d'un simple pont de fluor comme dans le cas de 2 pour donner une chaîne en zigzag 5 ou une chaîne linéaire 6 dont chaque maillon peut être schématisé par la formule [(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>6</sub> — F<sub>2/2</sub>]<sup>2-</sup> de symétrie D<sub>2h</sub>. Une double chaîne hélicoïdale a été observée dans le composé 7 dans laquelle chaque chaîne hélicoïdale est composée d'ions reliés entre eux par des ponts simples de fluor et la double chaîne hélicoïdale est assurée par 2 simples ponts de fluor à chaque pas de l'hélicoïde. Cette double chaîne peut être générée par un motif trinucléaire avec condensation par triple pont de fluor de formule [(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>F<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)F<sub>4/2</sub>]<sup>2-</sup>. Dans le composé 8 il existe un feuillet plan à motif trinucléaire à triple pont de fluor de formule [(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>F<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)F<sub>6/2</sub>]<sup>2-</sup>.

La deuxième partie de l'exposé sera consacrée aux études spectroscopiques vibrationnelles des composés 1, 2, 3, 4 et 5. L'étude structurale ayant mis en évidence le fait que les composés de la famille 1 ne sont pas isostructuraux, nous avons pu étudier cette différence en spectroscopies infrarouge et Raman et interpréter entièrement le spectre vibrationnel de l'ion à l'aide de la théorie des groupes. Ayant déterminé un champ de force pour l'ion UO<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>2-</sup>, nous avons calculé et interprété entièrement les spectres vibrationnels des ions binucléaires (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>6</sub><sup>2-</sup> et (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>8</sub><sup>2-</sup>. La conclusion à laquelle nous sommes arrivés est que la condensation par un simple pont de fluor n'altère pas fondamentalement les caractéristiques de l'ion mononucléaire. Par contre, la condensation par un double pont de fluor donne un autre ion dont les caractéristiques sont très différentes de celui de l'ion UO<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>2-</sup>. (Institut de Chimie, Laboratoire de chimie et physico-chimie minérales, École Centrale des Arts et Manufactures, 92290 Châtenay-Malabry.)

### 2. Structures cristallines des composés K<sub>3</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>7</sub> — 2 H<sub>2</sub>O et Na<sub>3</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>7</sub> — 6 H<sub>2</sub>O, par H. Brusset, S. Chourou et Nguyen Quy Dao.

Le composé K<sub>3</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>7</sub> — 2H<sub>2</sub>O cristallise dans le système monoclinique *a* = 9,275 (2), *b* = 11,592 (4), *c* = 6,225 (2) Å; β = 94°56 (2) groupe spatial P<sub>2</sub>/m; Z = 2. La résolution de la structure a permis de mettre en évidence l'existence d'une chaîne d'ions complexes dont le maillon est l'ion binucléaire (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>6</sub><sup>2-</sup>. L'enchaînement se fait à l'aide d'une mise en commun d'un atome de fluor adjacent aux deux atomes de fluor du double pont et la chaîne obtenue est en zigzag. Le coefficient de reliabilité R = 0,076.

Le composé Na<sub>3</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>7</sub> — 6H<sub>2</sub>O cristallise dans le système triclinique de paramètres : *a* = 6,997 (1), *b* = 7,176 (1), *c* = 8,630 (1) Å, α = 77,84 (1)°, β = 113,30 (2)°, γ = 104,95 (2)°. Groupe spatial P $\bar{1}$ ; Z = 1.

La résolution de la structure a permis de mettre en évidence une chaîne d'ions complexes linéaire dans laquelle le maillon, identique au précédent, présente une symétrie presque parfaite D<sub>2h</sub>. Compte tenu des résultats obtenus (R = 0,039), nous avons pu décrire avec précision la géométrie du maillon (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>6</sub><sup>2-</sup> dans ce composé. (Institut de Chimie, Laboratoire de chimie et physico-chimie minérales, École Centrale des Arts et Manufactures, 92290 Châtenay-Malabry.)

### 3. Le nitrate de dihydroxo diuranyle et son complexe avec le nitrate de potassium, par A. Perrin et J. Prigent.

L'étude des spectres de vibration du nitrate de dihydroxodiuranyle tétrahydraté obtenu par interaction entre UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> et le nitrate d'uranyle hexahydraté montre que ce composé est un dimère comportant deux groupements uranyle reliés par un double pont hydroxyle et coordonnés par des groupements nitrate bidentates. Le groupement

moléculaire, ou son site, est dépourvu de centre d'inversion; l'une des quatre molécules d'eau est d'ailleurs de type zéolithique, ce qui impose un environnement différent pour les deux uranyles. L'étude structurale confirme ces résultats : les deux groupements nitrate sont liés au même uranyle qui a ainsi la coordinence 6, tandis que l'autre, entouré de trois coordinats aq, possède la coordinence 5. En présence de KNO<sub>3</sub>, le nitrate de dihydroxodiuranyle conduit facilement au complexe K<sub>2</sub>[UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O dont les spectres de vibration sont comparables à ceux des fluorures M<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>F<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, étudiés par Nguyen Quy Dao, qui comportent un motif difluoro diuranyle [UO<sub>2</sub>(F)<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. (Laboratoire de chimie minérale B, E.R.A. 139 du C.N.R.S., Université de Rennes, avenue du Général-Leclerc, 35031 Rennes Cedex.)

### 4. Liaison fluor et heptacoordination AX<sub>6</sub>E de l'antimoine III dans les fluoroantimonates, par R. Fourcade et G. Mascherpa.

Une étude de l'évolution des structures cristallines et moléculaires des fluoroantimonates d'alcalins M<sub>2</sub>SbF<sub>5</sub>, MSbF<sub>4</sub>, M<sub>4</sub>Sb<sub>5</sub>F<sub>19</sub>, M<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub>F<sub>15</sub>, M<sub>2</sub>Sb<sub>3</sub>F<sub>11</sub>, MSb<sub>2</sub>F<sub>7</sub>, MSb<sub>3</sub>F<sub>10</sub> et MSb<sub>4</sub>F<sub>13</sub> a été réalisée par diffraction de rayons X et spectroscopie infrarouge et Raman. La formation de polyanions cycliques, mono, bi et tridimensionnels est assurée par l'existence de liaisons fluor entre les atomes d'antimoine. La stéréochimie de l'antimoine III est analysée en terme de coordination de type AX<sub>6</sub>E suivant l'arrangement octaédrique monocapé 3.3.1 selon la théorie de la V.S.E.P.R. Opposée aux trois liaisons Sb-F normales et en position 1, la paire électronique libre stéréoactive est responsable de l'allongement des trois liaisons Sb-F secondaires. (Laboratoire des acides minéraux, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex.)

### 5. Introduction de molybdène dans la structure de certains polyanions tungstiques, par P. Courtin et J. Lefebvre.

Par acidification du mélange d'ions MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, il se forme des polyanions mixtes, composés de coordination binucléaires dans lesquels les centres métalliques (Mo et W) sont reliés par des ponts oxygène. Dans des conditions particulières il est possible d'obtenir des composés molybdotungstiques dont les propriétés sont suffisamment voisines de celles de certains composés purement tungstiques pour qu'on puisse considérer que le mixte a probablement la même structure que l'ion tungstique, un ou plusieurs atomes W, étant alors remplacés par autant d'atomes Mo. Deux composés mixtes sont décrits : ils dérivent, l'un (A), du métatungstate [H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>VI-</sup>, l'autre (B), du tungstate Y, [HW<sub>12</sub>O<sub>39</sub>]<sup>V-</sup>, par remplacement, respectivement, de 1 et de 2 atomes W par autant d'atomes Mo. L'analogie dans les 2 types de composés entre produits mixte et tungstique pur, est mise en évidence par différentes méthodes physicochimiques (R.M.N. du proton, spectres I.R. et U.V., réduction polarographique) et par leur réactivité en solution aqueuse et en présence de solvant organique. Cependant, du point de vue préparatif, il ne faut pas considérer ces composés mixtes comme des produits de substitution des polyanions métatungstique et tungstique Y, car ils ne se forment pas par substitution directe du Mo à l'un des W du polyanion tungstique. (Laboratoire de chimie III, Université Pierre-et-Marie-Curie, 8, rue Cuvier, 75230 Paris Cedex 05.)

### 6. Effets de la coordination d'un hétérocycle sur ses spectres de vibration. Intérêt de leur analyse, par J. Zarembowitch, L. Bokobza-Sebagh et D. Gandolfo.

L'étude des spectres de vibration de série d'édifices octaédriques du type [Lr<sub>n</sub>Cl<sub>6-n</sub>]<sup>(n-3)+</sup> (n = 1, 2... 5; L = pyrazine, pyrimidine, pyridazine, méthyl-3 pyridine), dans le domaine de fréquences des modes internes du coordinaat L, permet de mettre en évidence les modifications apportées par la coordination aux spectres de l'hétérocycle libre.

Parmi ces modifications :

L'apparition de bandes nouvelles peut être attribuée dans la plupart des cas à la diminution de symétrie du cycle lors de sa liaison avec le métal. Certains modes deviennent en effet actifs et peuvent ainsi être localisés.

Les variations de fréquence sont reliées aux perturbations du champ de force dans le noyau L ou (et) au couplage mécanique des vibrations du squelette azoté avec les vibrations de la liaison donneur-accepteur. Le comportement caractéristique de quelques modes normaux est examiné. L'existence éventuelle d'une liaison de rétrocoordination est discutée.

La formation des multiplets observés dans les spectres infrarouges des composés solides est interprétée en termes d'interactions vibrationnelles entre hétérocycles liés à un même atome métallique (couplage interne) ou appartenant à différentes unités formulaires d'une même maille cristalline (couplage de Davydov). L'importance relative des deux types de couplage peut en être déduite. (Laboratoire de chimie de coordination, École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris.)

### 8. Interaction d'échange dans les complexes binucléaires du chrome. Mécanisme et modèle orbitalaire, par O. Kahn et B. Briat \*

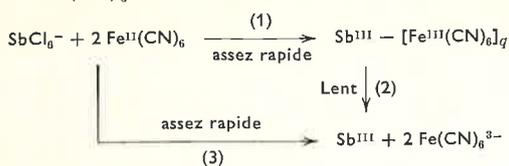
Nous proposons, pour décrire l'interaction d'échange, un modèle tenant compte de l'impact du concept d'orbitale moléculaire en chimie



### 15. Mécanisme de la réduction de $SbCl_6^-$ par l'hexacyanoferrate II en milieu HCl 1,2 M,

par A. Bahsoun et J. Lefebvre.

La réaction étudiée à 0 °C par spectrophotométrie, conduit à deux produits formés parallèlement :  $Sb^{III}$  et un complexe rouge instable  $Sb^{III}[Fe^{III}(CN)_6]_q$  qui se décompose lentement en donnant  $Sb^{III}$  et  $Fe(CN)_6^{3-}$  :



L'importance relative des deux chemins parallèles [(1) et (3)] dépend d'une compétition entre  $Fe(CN)_6^{4-}$  et  $Fe(CN)_6^{3-}$ . Ce dernier pouvant être ou non, ajouté initialement au milieu réactionnel, nous avons pu faire prédominer l'un ou l'autre de ces chemins. Il en résulte une loi de vitesse commune  $V = k [SbCl_6^-][Fe^{II}(CN)_6]$  pour la formation de  $Sb^{III}$  ou celle du complexe rouge lorsque prédomine l'un ou l'autre de ces produits.

Nos résultats ont permis d'établir un schéma réactionnel dans lequel la réduction de  $SbCl_6^-$  par l'hexacyanoferrate II procède par étapes successives à un électron, la compétition pré-citée n'intervenant pas au stade déterminant de la vitesse, mais à un stade ultérieur en deux étapes parallèles rapides.

Une structure est proposée pour rendre compte des propriétés les plus caractéristiques du complexe rouge.

(Laboratoire de chimie III, Université Pierre-et-Marie-Curie, 8, rue Cuvier, 75005 Paris.)

### 16. Structures cristallines des composés de solvation $CoCl_2 \cdot 2,5 C_2H_5OH$ et $CoBr_2 \cdot 3 C_2H_5OH$ , par Mme I. Bkouche-Waksman et M. P. L'Haridon.

Les structures des composés ci-dessus ont été déterminées par diffraction des rayons X (diffractomètre automatique, radiation  $MoK_\alpha$ ). Elles ont été résolues par interprétation de la fonction de Patterson tridimensionnelle pour les atomes lourds (Co, halogène) et par des calculs de série de Fourier des différences pour les atomes légers (O, C). Le chlorure cristallise dans le système triclinique, groupe spatial P 1,  $a = 9,038 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,102 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,90 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 75,70^\circ$ ,  $\beta = 94,89^\circ$ ,  $\gamma = 100,38^\circ$ ,  $d_m = 1,40 \text{ g/cm}^3$ ,  $d_c = 1,40 \text{ g/cm}^3$  pour  $Z = 4$ . La structure a été affinée sur 3 054 réflexions jusqu'à  $R = 0,054$ . L'unité asymétrique est constituée d'une part par une chaîne où alternent un tétraèdre (Co, 4 Cl), un octaèdre (Co, 2 Cl, 4  $C_2H_5OH$ ), un tétraèdre (Co, 4 Cl), deux figures adjacentes mettant en commun un Cl, d'autre part par un octaèdre discret (Co, 6  $C_2H_5OH$ ). Les atomes Cl établissent avec les atomes O des liaisons courtes que l'on peut attribuer à des liaisons par l'hydrogène. La difficulté de localiser avec précision certains carbones de bout de chaîne est expliquée par l'instabilité thermique du composé.

Le bromure cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial Pbc<sub>a</sub>,  $a = 20,44 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,77 \text{ \AA}$ ,  $c = 17,33 \text{ \AA}$ ,  $d_m = 1,78 \text{ g/cm}^3$ ,  $d_c = 1,81 \text{ g/cm}^3$ ,  $Z = 16$ . Les positions des atomes lourds ont été déterminées parallèlement à partir de la fonction de Patterson et par les méthodes directes d'après 2 143 réflexions enregistrées. Au stade de l'affinement  $R = 0,16$  devrait pouvoir être amélioré par des corrections d'absorption. L'unité asymétrique est constituée par un tétraèdre (Co, 4 Br) et un octaèdre (Co, 6  $C_2H_5OH$ ), discrets. Dans ces structures  $Co^{II}$  se présente simultanément sous les deux coordinences tétraédrique et octaédrique. Il établit des liaisons courtes avec tous les halogènes, et toutes les molécules  $C_2H_5OH$  de la maille. Les angles et distances observés ont des valeurs comparables à celles de la littérature. Une comparaison avec les structures des composés analogues sera présentée.

(Laboratoire de recherches de chimie systématique, Université Pierre-et-Marie-Curie, 8, rue Cuvier, 75005 Paris.)

## Section d'Orléans

### Séance du lundi 17 novembre 1975

La réunion aura lieu à 17 heures, dans l'Amphithéâtre n° 3 de l'U.E.R. de Sciences Fondamentales et Appliquées d'Orléans-La-Source.

M. le Professeur Cyril Ponnamperna (Directeur du « Laboratory of Chemical Evolution » de l'Université de Maryland) présentera une conférence intitulée :

*Prebiotic synthesis and clay minerals.*

## Section de Lyon

### Séances des 4, 18 décembre 1975 et 8 janvier 1976

Le Professeur David Ollis, de l'Université Princeton (Dept. of Chemical Engineering) prononcera, en français, trois conférences sur les cata-

lyseurs hétérogènes et homogènes, dans l'amphithéâtre Grignard de l'Université Claude-Bernard :

1. Le jeudi 4 décembre 1975, à 17 heures (Métaux) : *Hydrogénolyse et isomérisation des pentanes par les alliages nickel-cuivre.*

2. Le jeudi 18 décembre 1975, à 17 heures (Enzymes) : *Hydrolyse de particules des substrats insolubles par les enzymes immobilisées. Lysozyme, lipase, amylase.*

3. Le jeudi 8 janvier 1976, à 17 heures (Complexes de métaux de transition) : *Oxydation d'éthylène en acétaldéhyde dans un réacteur à membrane liquide catalytique.*

## Communiqués

### Division de chimie analytique

#### Groupe de thermodynamique expérimentale

##### Journées d'études des équilibres entre phases

Une réunion consacrée aux équilibres entre phases aura lieu, à Lyon, le vendredi 20 février 1976. Les thèmes retenus sont les suivants : *Diagrammes : méthodes d'étude (analyse thermique, mesure calorimétrique, etc...), exploitation thermodynamique et application.*

Le nombre de communications a été fixé à douze. Chaque exposé ne pourra excéder vingt minutes, discussion comprise. Les personnes intéressées devront prendre contact avec M. Cohen-Adad, Université Claude-Bernard, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne. Tél. (78) 52.07.04.

Titre et résumé des communications devront être fournis avant le 15 janvier 1976.

##### 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 avvertir, 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

#### Journée sur les liquides et cristaux liquides

La Société Chimique de France organise conjointement avec la Société de Chimie Physique et la Société des Hautes Températures une journée sur les liquides et les cristaux liquides, qui aura lieu le jeudi 11 décembre, à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie (5<sup>e</sup>).

Elle s'ouvrira, à 10 heures, par une conférence du Professeur D. Gennes intitulée : *Travaux récents sur l'état smectique*, et s'achèvera par une conférence du Professeur A. R. Ubbelohde sur le thème : *Une classe spéciale de liquides : les sels organiques fondus.*

A la fin de la réunion, la Société des Hautes Températures remettra la médaille d'or Paul-Lebeau à M. le Professeur A. R. Ubbelohde.

#### Journée sur les surfaces et la cinétique hétérogène

La Division de chimie physique et chimie minérale envisage d'organiser au cours du premier trimestre 1976, une journée consacrée aux surfaces et à la cinétique hétérogène, dont les modalités seront précisées ultérieurement.

Les chercheurs qui désirent participer à cette Journée peuvent s'adresser à M. Besançon, Secrétaire de la Division, Laboratoire de chimie

## Division de l'enseignement de la chimie

### XIV<sup>e</sup> Rencontre des enseignants de chimie du 1<sup>er</sup> cycle

Les résumés des travaux de la XIV<sup>e</sup> Rencontre qui s'est tenue à Perpignan du 23 au 26 mars 1975 paraîtront dans la rubrique « Enseignement » du prochain numéro de *L'actualité chimique*. Nous rappelons qu'un compte rendu et des conclusions sur cette quatorzième Rencontre ont paru dans le n° 6 de notre revue (page 36).

La XV<sup>e</sup> Rencontre aura lieu à Lyon. Le thème portera sur la formation des Maîtres. Un communiqué donnant de plus amples informations sera prochainement publié.

## Compte rendu des séances des Sections régionales

### Section d'Orléans

#### Séance du jeudi 13 juin 1974

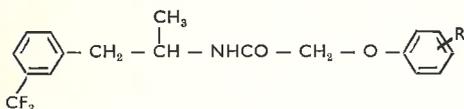
Présidence : M. G. Vuillard, Président

Au cours de cette réunion, M. André Buzas, Professeur à l'Université d'Orléans a prononcé la conférence suivante :

*Relations structure-activité dans une série d'anorexigènes dérivés de la m-trifluorométhylamphétamine.*

Après un bref rappel du rôle et du mode d'action des anorexigènes, nous présentons quelques composés récents possédant cette activité. A quelques exceptions près, tous les anorexigènes appartiennent à la famille des amphétamines. Les travaux effectués dans ce domaine visent à faire disparaître les autres caractères amphétaminiques indésirables, en particulier les propriétés excitantes.

Une étude structure-activité anorexigène a été entreprise avec des amides de la méta trifluorométhylamphétamine



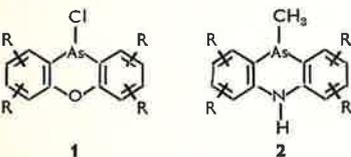
où R = alkyl, halogène, amino, nitro en position ortho, méta, et para. Seuls les dérivés à fonction amine en para ont une activité et cette étude a permis de sélectionner un produit, qui ne présente pas d'effets secondaires et possède une bonne activité (R = *p*-HN — COCH<sub>3</sub>). La synthèse de ce dernier composé, marqué par <sup>14</sup>C sur la partie amphétaminique de la molécule (carbone en  $\alpha$  du noyau phényle) a été réalisée.

L'étude pharmacinétique a montré que le produit était absorbé rapidement et semblait se métaboliser de façon classique.

*Synthèse et propriétés physico-chimiques de la chloro-10-phénoxarsine et de ses dérivés tétraméthylés sur les homocycles; étude comparative avec les analogues correspondants de la dihydro-5, 10-phénarsazine.*

par MM. J. P. Coic, M. Clément et G. Saint-Ruf.

Dans le cadre de notre étude sur les analogues *méso*-hétérocycliques du dihydro-9, 10-anthracène, nous avons pu réaliser la synthèse et étudier les propriétés de 3 tétraméthyl-chloro-10-phénoxarsines (formule 1), les chloro-10 tétraméthyl-2,3,7,8; -2,4,6,8 et -3,4,6,7 phénoxarsines et des 3 pentaméthyl dihydro-9, 10-phénarsazines correspondantes (formule 2).



Les déplacements chimiques des protons de ces différents composés en R.M.N. ont été analysés ainsi que les modes de fragmentation les plus plausibles de ceux-ci en spectrométrie de masse. Le comportement de ces corps sous l'impact électronique, quoiqu'identique dans le processus général de décomposition, présente cependant des différences spécifiques qui peuvent être mises à profit pour l'utilisation de l'électrolyse comme méthode d'identification de ces corps dans des mélanges organiques complexes de l'arsenic.

(Centre Marcel-Delépine du C.N.R.S., 45045 Orléans Cedex et Département de chimie de l'I.U.T. d'Orléans.)

## Séance du jeudi 14 novembre 1974

Présidence : M. G. Vuillard, Président

Au cours de cette réunion, M. José J. Fripiat, (Université de Louvain) a prononcé la conférence suivante :

*Dynamique des molécules en phase adsorbée.*

La méthode des impulsions en résonance magnétique nucléaire permet de mesurer les temps de corrélation des mouvements qui caractérisent les molécules en phase adsorbée.

Dans le cas particulier des molécules qui contiennent un proton mobile, il est aussi possible de mettre en évidence les échanges avec des protons appartenant à la surface du solide.

La conjugaison de ces méthodes permet de distinguer le temps de résidence d'une molécule sur un site d'adsorption du temps de vie du proton dans cette molécule.

Deux exemples illustrent cet exposé. D'une part on étudie le méthanol adsorbé sur gel de silice et d'autre part l'eau occluse dans l'espace interlamellaire des smectites.

On montre que les déductions tirées de l'application de la R.M.N. se vérifient par d'autres techniques telles que l'infrarouge ou la diffusion de neutrons.

La communication suivante a ensuite été présentée :

*Synthèse et étude conformationnelle du poly-D-L-glutamate de benzyle alterné: modèle de la gramicidine A,*

par F. Heitz et G. Spach.

On décrit la méthode qui a permis d'obtenir un poly-D-L-glutamate de benzyle (PD-LGB) dans lequel les résidus D et L alternent.

Les conformations du PD-LGB ont été déterminées à l'état solide (par spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X et des électrons) et en solution (par spectroscopie infrarouge et rotation optique). Ce polypeptide peut adopter un nouveau type de conformation hélicoïdale  $\pi_{DL}$ , qui est un modèle pour la gramicidine A, un antibiotique permettant le passage d'ions à travers les membranes.

(Centre de biophysique moléculaire, avenue de la Recherche-Scientifique, 45100 Orléans.)

#### Séance du jeudi 23 janvier 1975

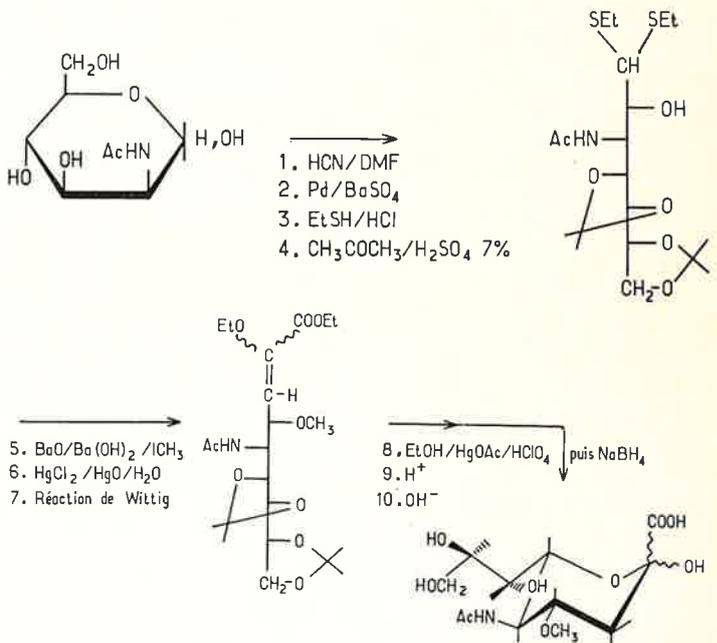
Présidence : M. Ph. Albert, Président

Au cours de cette réunion, la communication a été présentée :

*Synthèse de l'acide O-méthyl-4 N-acétylneuraminique,*

par MM. J.-M. Beau et P. Sinaÿ.

La synthèse de cet acide a été effectuée en dix étapes à partir de la N-acétyl-D-mannosamine selon la séquence réactionnelle suivante



Ce composé, obtenu à l'état cristallin, constitue un substrat utile pour préciser le mécanisme d'action de l'enzyme acylneuraminatase pyruvate-lyase (EC 4.1.3.3.) issue de *Clostridium perfringens*.

(Laboratoire de biochimie structurale, U.E.R. de Sciences Fondamentales et Appliquées, 45045 Orléans Cedex.)

M. L. Pichat (C.E.A.) a prononcé la conférence suivante :

*Synthèse chimique de molécules marquées au carbone 14 et au tritium; problèmes de purification, de conservation et contrôle de pureté.*

La synthèse chimique de molécules marquées au carbone 14 et au tritium présente des particularités qui sont dues pour l'essentiel à aux matières premières, aux microquantités pondérales mises en jeu,

aux protections à prendre dans la manipulation de produits radioactifs. La chimie du carbone 14 utilise le gaz carbonique  $^{14}\text{CO}_2$  comme matière première; celle du tritium est basée sur le tritium gaz. Les voies de synthèses visent à économiser l'isotope; souvent la stœchiométrie des réactions doit être altérée pour l'utilisation rationnelle de l'isotope. L'isolement des molécules marquées se fait presque uniquement par les techniques chromatographiques. Le contrôle de la pureté radiochimique qui doit être rigoureux fait appel lui aussi aux techniques de la chromatographie.

Sous leur propre rayonnement les molécules marquées subissent une autodécomposition. Cette radiolyse peut être ralentie mais pas totalement supprimée.

En complément de la conférence de M. L. Pichat, M. Dominique Comar (C.E.A., Département de Biologie, Service Hospitalier F.-Joliot, 91400 Orsay) a présenté la communication suivante :

*Molécules marquées par des radioéléments de courtes périodes. Intérêt en diagnostic médical.*

Parmi les radioéléments de courtes périodes, isotopes d'éléments constituants majeurs de la matière organique, le  $^{11}\text{C}$  présente des caractéristiques particulières qui en font un radioélément important pour le diagnostic médical. Étant un isotope de courte période (20,4 mn), il peut être administré en quantité importante sans que la dose absorbée par le patient soit élevée. La désintégration  $\beta^+$  du carbone 11, laquelle s'accompagne de l'émission d'un rayonnement  $\gamma$  à 510 keV permet la détection externe de ce radioélément. Enfin, la radioactivité spécifique très élevée ( $10^4$  Ci/ $\mu\text{M}$ ) avec laquelle le carbone 11 peut être produit fait qu'il peut être utilisé pour marquer des molécules hautement toxiques et n'injecter au malade qu'une masse extrêmement faible pour une radioactivité élevée.

Le carbone 11 a été incorporé dans des groupements méthylamino ou amides de substances psychotropes permettant ainsi l'étude de leur métabolisme et de leur répartition au niveau du cerveau.

## Séance du jeudi 20 février 1975

*Présidence*: M. Ph. Albert, *Président*.

Au cours de cette réunion, MM. Nguyen Hoang Phuong, Nguyen Thanh Thuong et P. Chabrier ont présenté la communication suivante : *Nouvelle méthode de préparation des  $\alpha$  et  $\beta$ -glycérylphosphorylcholines et de leurs homologues et analogues.*

Les glycérylphosphorylcholines  $\alpha$  et  $\beta$ , leurs homologues dérivés de la  $\beta$ -méthylcholine et de l'homocholine ont été préparées avec de bons rendements par action de la triméthylamine sur les hétérocycles phosphorés obtenus à partir des glycérols protégés en 1,2 ou 1,3 et des chlorures d'acides de dioxaphospholanes-1,3,2 et dioxaphosphorinanes-1,3,2, suivie d'une hydrolyse acide ou neutre. De la même manière, leurs analogues ont été obtenus par remplacement de la triméthylamine par la diméthylamine et la triéthylamine. (Centre Marcel-Delépine, Chimie organique du phosphore, C.N.R.S.-D.R.M.E., 45045 Orléans Cedex).

Madame A. Oberlin, Maître de Recherche au C.N.R.S., a ensuite prononcé la conférence suivante :

*Méthodes modernes de la microscopie électronique.*

Les techniques modernes de la microscopie électronique sont toutes basées sur la propriété de la lentille objectif de fournir dans le plan de l'image optique (plan de Gauss) la double transformée de Fourier qui restitue l'espace objet (à un certain déphasage près). La première transformée de Fourier qui est la figure de diffraction est située dans le plan focal image (image d'Abbe). L'ensemble des lentilles de projection du microscope fournit alors, soit une image agrandie de la figure de diffraction d'une très petite particule (microdiffraction électronique), soit une image agrandie de l'image optique (microscopie électronique proprement dite). Grâce à des diaphragmes appropriés interposés dans le plan de la figure de diffraction, on peut limiter le nombre de faisceaux admis à former l'image optique :

1) A l'aide d'un seul faisceau diffracté on obtient une image brillante en fond noir (pouvoir séparateur  $< 5 \text{ \AA}$ ).

2) A l'aide d'un faisceau diffracté et du faisceau incident on résout directement les plans réticulaires d'un cristal (pouvoir séparateur  $< 1,5 \text{ \AA}$ ).

3) A l'aide d'un grand nombre de faisceaux diffractés et du faisceau incident on résout directement la structure atomique de l'objet.

Les limites de validité des différentes techniques ont été discutées et des exemples ont été donnés.

## Nouveaux Membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Baratchart Michel, ingénieur I.N.S.A. (MM. Lalande et Moulines), Boucherot Dominique, chimiste (MM. Bruneau et Lacoume).

Brun Jean-Pierre, ingénieur de recherche (MM. Corval et Riand), Chevolut Lionel, attaché de recherche C.N.R.S. (MM. Potier et Husson).

Cuilleron Claude-Yves, chargé de recherche à l'I.N.S.E.R.M. (MM. Petizon et Golfier).

Cuzin Daniel, ingénieur E.N.S.P.M. (MM. Coussemant et Jussiaume).

Demailly Gilles, assistant (MM. Solladié et Federlin).

Gruber René, assistant (M. et Mme Cagniant).

Jeffrey-Poyser Philip (MM. Lacoume et Bruneau).

Merle Michel, chimiste (MM. Lacoume et Bruneau).

Mioskowski Charles (MM. Federlin et Solladié).

Mori Jean-Pierre, chef de laboratoire (MM. Horeau et Pannetier).

Neibecker Denis, docteur 3<sup>e</sup> cycle (MM. Castro et Selve).

Penthou Jacques (MM. Horeau et Pannetier).

Mme Ribière Catherine, docteur 3<sup>e</sup> cycle (MM. Pfan et Rigaudy).

MM. Scarset Alain, ingénieur chimiste (MM. Kergomard et Dauphin).

Trinquier Georges (M. Lattes et Mme Paillous).

Uguen Daniel, attaché de recherche C.N.R.S. (MM. Julia et Chottard).

## 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.

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  $\pm$  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.

*A vendre*:

Balance Sartorius type 2.402 Titromatic Quéré III. Divers appareils de laboratoire. Écrire à Foucry, Impasse de l'Esquédia, Lotissement de Lalette, 65000 Tarbes. Tél. : 93.54.78.

Le Département de Chimie de l'Université d'Ottawa sollicite des candidatures à un poste de *Professeur Agrégé* (Associate Professor) en chimie minérale pour Juillet 1976. Le candidat devra être à la fois un chercheur confirmé et un bon enseignant. Le Département de Chimie prévoit un

nouveau poste de *Professeur Adjoint* (Assistant Professor) en chimie organique. Les candidats devront avoir une ou deux années d'expérience postdoctorale et être capables de développer et de diriger un programme de recherche avec des étudiants au niveau du Ph.D.

Chaque dossier de candidature comprenant un curriculum vitæ, une liste de publications, et l'adresse de trois personnes pouvant être contactées pour recommandation, devra être envoyé en trois exemplaires au Professeur B. E. Conway, Directeur, Département de Chimie, Université d'Ottawa, Ottawa K1N 6N5, Canada. Tél. (613) 231.2431.

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

septembre-octobre 1975

## SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

### CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

- AMAUDRUT (J.) et DEVIN (C.). Contribution à l'étude de l'oxydichlorure de titane, des trichlorures monoalcanoates et des dichlorures dialcanoates de titane. I. — Étude du trichlorure monoacétate et du dichlorure diacétate de titane ..... 1933
- AUCLAIR (B.), CHAPPEY (B.), KERCREIS (A.) et GUILLOU (M.). Détermination de la nature des liaisons entre un échangeur d'ions carboxyliques et des ions compensateurs monovalents ..... 1905
- AUCLAIR (B.), CHAPPEY (B.) et GUILLOU (M.). Détermination de la nature des liaisons entre un échangeur d'ions carboxyliques et des ions compensateurs divalents ..... 1941
- BACHELIER (J.), MATHIEU (F.) et QUEMENEUR (E.). Contribution à l'étude structurale de la phase pyrochlore cubique non stoechiométrique  $Pb_xZn_y(Nb_{2-x}Zn_x)O_{5+x+y-3/2z}$  ..... 1989
- BIANCO (P.) et HALADJIAN (J.). Alcoxycomplexes des métaux III b. III. — Complexes du méthanolate d'indium (III) avec le méthanolate et l'iodure de sodium ..... 2009
- BLAISE (B.), GENTY (A.) et BARDOLLE (J.). Contribution à l'étude du phénomène de germination lors de l'attaque du fer dans des mélanges  $H_2 - H_2S$ . II. — Influence des facteurs : orientation cristalline, temps, composition de l'atmosphère et température sur le nombre de germes.. 1992
- BRAUNSTEIN (P.) et DEHAND (J.). Composés organométalliques à liaisons métal-métal. IV (1). — Systèmes linéaires  $M^2 - M^1L_2 - M^2$  où  $M^1 = Pd (II), Pt (II); M^2 = Co(CO)_4, Mo(CO)_3 \eta-C_6H_5$ ;  $L = Py, 3-MePy$  .... 1997
- BUGLI (G.), ABELLO (L.) et PANNETIER (G.). Étude thermochimique de la réaction ménagée du dioxyde de soufre sur le sulfure de fer. Application au calcul de l'enthalpie de formation des sulfures ferreux non-stoechiométriques.. 2019
- CHABARD (J.-L.), BESSE (G.), PÉPIN (D.), PETIT (J.) et BERGER (J.-A.). Étude de la stabilité des complexes par électrophorèse sur couches minces. IV. — Complexes métalliques mononucléaires de la glycine ..... 1943
- CONVERT (O.), LE ROUX (J.-P.), DESBENE (P.-L.) et DEFOIN (A.). RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  de perchlorates de xanthylum et de thioxanthylum ..... 2023
- COURTIN (P.) et LEFEBVRE (J.). Étude des ions molybdotungstiques. III. — Mise en évidence en milieu mixte eau-solvant organique de composés apparentés au polytungstate Y et à l'hexatungstate ..... 1983
- GROS (B.) et TOURNÉ (G.). Équilibres de phases dans les systèmes vanadium-métal-oxygène. III. — Les systèmes  $V_2O_3 - VO_2 - NiO$  et  $V_2O_3 - VO_2 - CoO$  à 1 273 K.. 2004
- DEFOSSÉ (C.) et LÉONARD (A.). Évolution structurale du noir de platine en fonction du traitement thermique (Note de Laboratoire) ..... 1917
- DUCAUZE (C.). Méthodes statistiques appliquées à la mise au point d'un dosage de traces de magnésium ..... 1947
- EDWARDS (A. J.) et SLIM (D. R.). Structure cristalline et moléculaire de l'oxofluoro-oxalatodiaquovanadate (IV) de pyridinium ..... 2015
- ÉNEA (O.), BERTHON (G.) et HOUNGBOSSA (K.). Influence du solvant sur les effets de substituants dans la protonation de dérivés méthylés de la pipérazine ..... 1959
- GALÉA (J.) et SABIANI (N.). Étude du système dichromate-chromate de sodium. Influence de la force ionique en milieu diméthylsulfoxyde-eau ..... 2026
- GÉRARD (C.) et DUCAUZE (C.). Étude thermodynamique des équilibres de formation des complexes zinc (II)-maltol..... 1955
- MEULLEMEESTRE (J.) et PÉNIGAUULT (É.). Des phases solides métastables du système  $H_2O - MoO_3 - ZnO$  à 25 °C ... 1920
- MEULLEMEESTRE (J.) et PÉNIGAUULT (É.). Les molybdates neutres de magnésium ..... 1925
- NAKASUKA (N.), MARTIN (R.-P.) et SCHARFF (J.-P.). La chélation mixte des ions métalliques par les substances d'intérêt biologique. Étude des chélates simples et mixtes de l'ion cuivrique avec la L- $\alpha$ -alanine, la L-sérine, la L-lysine et la glycy-L-leucine ..... 1973
- SCHMITZ (P.), GROS (M.) et BEN-AÏM (R.). Étude de l'action du dioxyde d'azote sur le système gazeux n-pentane-oxygène dans la zone de réaction lente de basse température ..... 1977
- SCHOEPP (R.) et HAJAL (I.). Cinétique de la réduction de l'oxyde de cuivre II par l'hydrogène ..... 1965
- SCHOEPP (R.) et HAJAL (I.). Cinétique de la réduction de l'oxyde de cuivre II par le méthane ..... 1970
- TRIBALAT (S.) et SCHRIVER (L.). Polymérisation du zirconium-IV en solution aqueuse acide ..... 2012
- VIARD (B.) et DEVIN (C.). Contribution à l'étude de l'oxydichlorure de titane, des trichlorures monoalcanoates et des dichlorures dialcanoates de titane. II. — Action du chlorure d'acétyle sur l'oxydichlorure de titane et sur le trichlorure monoacétate de titane ..... 1938
- VIARD (B.), AMAUDRUT (J.) et DEVIN (C.). Contribution à l'étude de l'oxydichlorure de titane, des trichlorures monoalcanoates et des dichlorures dialcanoates de titane. III. — Le composé de stoechiométrie  $TiP_2O_4Cl_6$ . Son obtention par action de  $POCl_3$  sur  $TiCl_3(RCOO)_2$  et à partir du composé  $[TiCl_3(PO_2Cl_2)_2, POC]_3$  ..... 1940

## SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE

### CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE

<p>VERKADE (P. E.). Études historiques sur la nomenclature de la chimie organique. XII. — Sur l'histoire de la création de la Section C de l'I.U.P.A.C. Nomenclature of Organic Chemistry .....</p>	2029
<p>HUCHÉ (M.). Préparation des alcools <math>\alpha</math>-alléniques (Mise au Point) .....</p>	2369
<p>BARBRY (D.) et HASIAK (B.). Étude du comportement sur alumine d'aminoalcools-1,6. I. — Déshydratation de monoalkylamino-6 hexanols-1 .....</p>	2315
<p>BATTESTI (P.), BATTISTI (O.) et SÉLIM (M.). Recherches sur des pyrazolo-pyridazines et pyrimido-pyridazines. V. — Action d'hydrazines sur un dérivé du furanne .....</p>	2185
<p>BAUDOY (R.) et GORÉ (J.). Réduction d'alcools poly-insaturés par les alumino-hydrures de lithium. I. — Synthèse de divers alcools et acétates comportant un groupe allényne conjugué .....</p>	2153
<p>BAUDOY (R.) et GORÉ (J.). Réduction d'alcools poly-insaturés par les alumino-hydrures de lithium. II. — Réduction des diène-4,5 yne-2 ols-1 ou de leur acétate. Synthèse d'alcools <math>\alpha</math>-vinyl-alléniques .....</p>	2159
<p>BAUDOY (R.) et GORÉ (J.). Réduction d'alcools poly-insaturés par les alumino-hydrures de lithium. III. — Réduction des triène-2,6,7 yne-4 ols-1 ou de leurs acétates. Synthèse d'alcools <math>\beta</math>-dialléniques .....</p>	2166
<p>BERLAN (J.), CAPMAU (M<sup>lle</sup> M.-L.) et CHODKIEWICZ (W.). Étude du réarrangement d'oxydes de diphenyl (halogéno-1 propadiényl-1,2) phosphines .....</p>	2259
<p>BERNARD (D.), MUGNIER (Y.), TAINTURIER (G.) et LAVIRON (É.). Préparation électrochimique de composés cycliques. IV. La réduction du dinitro-1,8 naphthalène, du dinitro-5,6 acénaphthène et du tétranitro-1,4,5,8 naphthalène .....</p>	2364
<p>BORY (S.), DO KHAC MANH (D.), FETIZON (M.), KONE (M.) et NGUYEN TRONG (A.). Stéréochimie des produits de cyclisation de l'anticopalate et du Z anticopalate de méthyle .....</p>	2347
<p>BOUVIER (J.-M.) et BRUNEAU (C.-M.). Synthèse de modèles de séquences de copolymères éthylène-anhydride maléique. I. — Synthèse de modèles monoanhydride succinique .....</p>	2189
<p>BOUVIER (J.-M.) et BRUNEAU (C.-M.). Synthèse de modèles de séquences de copolymères éthylène-anhydride maléique. II. — Synthèse de modèles dianhydrides succiniques .....</p>	2195
<p>BUCOURT (R.), NÉDÉLEC (L.), TORELLI (V.), GASC (J.-C.) et VIGNAU (M.). Nor-19 stéroïdes hétérocycliques. III. — Nouvelle voie d'accès aux oxa-2 <math>\Delta^9</math> et <math>\Delta^{9,11}</math> nor-19 testostérone par condensation du réactif de Reformatsky sur une <math>\delta</math>-lactone énolique .....</p>	2043
<p>BURGADA (R.), WILLSON (M.), GONÇALVES (H.) et BOUDJEBEL (H.). Réactions d'acidolyse de la liaison <math>P_{III} - N &lt; \begin{matrix} \text{O} \\    \end{matrix}</math> et d'aminolyse de la liaison <math>PIIIOC - \begin{matrix} \text{O} \\    \end{matrix}</math>. Cas des dithiophospholanes .....</p>	2207
<p>CANCEILL (J.), GABARD (J.), JACQUES (J.) et BILLARD (J.). Recherches sur les substances mésomorphes. VII. — Nouveaux matériaux smectiques dérivés du fluorène .....</p>	2066
<p>CATSOUALACOS (P.) et SOULI (E.). Étude de la réaction des 2-aminopyridines sur les <math>\alpha</math>-bromocétone stéroïdiques (Note de Laboratoire) .....</p>	2313
<p>CAZAUX (L.), CHASSAING (G.), GORRICHON (J.-P.), MARONI (P.), PREJZNER (J.) et FRAN LE TRANG. Stéréochimie de <math>\beta</math>-diols et de leurs dérivés cycliques. XI. — Spectres RMN de chloro-5 dioxannes-1,3. Effets du substituant chloré sur le déplacement chimique des protons .....</p>	2077
<p>CHAMPENOIS (M.) et MARÉCHAL (E.). Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. VIII. — Synthèse de colo-</p>	2217
<p>CHAMPENOIS (M.) et MARÉCHAL (E.). Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. IX. — Synthèse de polyacrylonitrile et de copolymères acrylonitrile acrylamide colorés par structure .....</p>	2220
<p>CHAMPENOIS (M.) et MARÉCHAL (E.). Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. X. — Synthèse de copolymères de l'acrylonitrile et de l'acrylamide renfermant des motifs monomères colorés et des motifs acétate de vinyle ou styrène .....</p>	2223
<p>CHEVALIER (P.), SINOÛ (D.) et DESCOTES (G.). Synthèses par métathèse. I. — Cas des <math>\omega</math>-aryloléfines .....</p>	2254
<p>COÏC (J.-P.) et SAINT-RUF (G.). Analogues méso-hétérocycliques du dihydro-9,10 anthracène. XI. — Action des anhydrides de diacides sur la phénoxathiine. Préparation des benzo[<i>b</i>] et dibenzo[<i>b, i</i>]phénoxathiine .....</p>	2249
<p>COSTANZA (A.), GENESTE (P.), LAMATY (G.) et ROQUE (J. P.). Participation de petits cycles et de cycles aromatiques dans l'hydrolyse de diméthylacétals de la série norbornyle-7. Phénomène de protonation sélective (Note de Laboratoire) .....</p>	2358
<p>COUTURIER (D.) et ROUZÈRE (A.-M.). Préparation et étude structurale des diméthyl-2,4 trioxa-1,3,8 décalines .....</p>	2231
<p>COUTURIER (D.) et ROUZÈRE (A.-M.). Préparation et étude spectrale des stéréoisomères d'(hydroxy-1 éthyl)-3 alcoxy-2 tétrahydropyrannes .....</p>	2236
<p>DEMAILLY (G.) et SOLLADIE (G.). Synthèses asymétriques d'amines par réduction d'imines chirales: synthèse stéréospécifique du (1R-8S) amino-1 méthyl-8 hydrindane <i>cis</i> .....</p>	2128
<p>DESCOTES (G.) et SABADIE (J.). Hydrogénation catalytique sur résines polysaccharidiques échangeuses. I. — Cas de l'alcool allylique, de l'aldéhyde cinnamique et de la carvone .....</p>	2133
<p>DO KHAC MANH (D.), FETIZON (M.) et KONE (M.). Stéréochimie des additions sur l'isoanticopalate et l'épi-14 isoanticopalate de méthyle .....</p>	2351
<p>DORÉ (M.), GARCIA (M.-J.) et LUMBROSO (R.). Adsorption des amines aromatiques sur les échangeurs anioniques .....</p>	2339
<p>DUBOIS (J.-É.) et PANAYE (A.). Système DARC. XX. — Théorie de génération-description. IX. Représentation des conformères .....</p>	2100
<p>DUPERRIER (A.), MOREAU (M.) et DREUX (J.). Action des organomagnésiens mixtes et de l'hydrure de lithium et d'aluminium sur les dihydroprones. II. — Dihydro-3,6 pyrones-2 .....</p>	2307
<p>FABRE (J. M.), CALAS (B.) et GIRAL (L.). Étude de la stéréochimie du réarrangement acido-catalysé d'(alkylphényl)-cyclopentyl-alkyl-cétone optiquement actives .....</p>	2329
<p>FABRE (C.), MAZALEYRAT (J. P.), WELVART (Z.), DUCRUIX (A.) et PASCARD-BILLY (C.). Substitution geminale en série cyclohexanique: Influence des groupements benzyle et dihydro-9,10 anthryle sur l'équilibre conformationnel, et détermination de la configuration des <i>tert</i>-butyl-4 cyclohexylamines <i>gem</i>-substituées par ces groupements .....</p>	2411
<p>FARNIER (M.) et FOURNARI (P.). Recherches en série hétérocyclique. XXIV. — Accès aux pyrroledicarbaldehydes-2,3 et-3,4 .....</p>	2335

FROYER (G.) et SEKIGUCHI (H.). Polymérisation du N-carboxy anhydride de l'acide $\alpha$ -aminoisobutyrique en polyisobutyramide .....	2321	cycliques. LXXIX. — Action des dihydro-1,2 benzo-thiazine-3,1 thiones-4 sur l'éthanediamine-1,2 et certains de ses dérivés alkylés .....	2118
GEORGOULIS (G.) et VALÉRY (J.-M.). Contribution à l'étude des mécanismes de réaction entre composés oléfiniques, sels métalliques et halogènes. III. — Réaction entre l'iode et le cyclohexène en présence de sels cuivriques dans des solvants hydroxylés .....	2361	LETOURNEUX (J. P.), GAUTHERON (B.) et BROUSSIER (R.). Recherches dans la série des métallocènes. XXXII. — Synthèse, conformation et configuration de ferrocéno-cyclohexénones et ferrocénocyclohexénols substitués par un reste tert-butyle .....	2171
GUÉNARD (D.) et BEUGELMANS (R.). Étude de réactions photochimiques. XXVII (1). — Compétition entre réactions intramoléculaires de Paterno-Büchi et Norrish (I et II). Formation d'A bis nor stéroïdes .....	2202	LIÉBERT (L.), STRZELECKI (L.) et VACOGNE (D.). Polymérisation de monomères mésomorphes initiée par rayonnement ultraviolet .....	2073
GUETTÉ (J.-P.) et LUCAS (M.). Mise en évidence de la réactivité du produit de duplication du réactif de Reformatsky. Formation de $\beta,\beta'$ -triccétones cycliques à l'aide de ce nouveau réactif .....	2091	MAJORAL (J.-P.), KRAEMER (R.), NAVECH (J.) et MATHIS (F.). Hétérocycles contenant du phosphore. XXVI. — Nouvelles méthodes de synthèse de quelques perhydro tétra-zadiphosphorines-1,2,4,5,3,6 (Lettre à la Rédaction) ....	2367
GUILLAUME (J.) et NÉDÉLEC (L.). Nor-19 stéroïdes hétérocycliques. IV. — Accès aux benzoates de thia-2 et aza-2 $\Delta^{9,11}$ nor-19 testostérone .....	2048	METGE (C.) et BERTRAND (C.). Acylation et aroylation de la (-)- <i>p</i> -menthanone-3 et de ses dérivés alcoylés ....	2178
GUINGANT (A.) et RENAULT (J.). Recherche sur les aminodiazines. VI. — Détermination des sites de quaternarisation et de protonation des amino-1 phthalazines ....	2246	MILLIET (A.) et KHUONG-HUU (F.). Étude de la stéréochimie de l'addition d'un réactif de Grignard sur l'ester méthylique de l'acide célo-20 prégnanoïque-18 .....	2266
HEDAYATULLAH (M.) et MOTAVAZE (M <sup>lle</sup> G.). Action du cyanoacétate d'éthyle sur quelques cyanates de la série azoïque (Note de Laboratoire) .....	2089	NÉDÉLEC (L.), TORELLI (V.) et COSTEROUSSE (G.). Nor-19 stéroïdes hétérocycliques. II. — Synthèse totale de l'oxa-2 $\Delta^{9,11}$ nor-19 testostérone .....	2037
HUBAUT (R.) et LANDAIS († J.). Sur le mécanisme de la réaction de cyclisation des $\delta$ -dicétones éthyléniques sous l'action des acides protoniques en milieu acétique anhydre .....	2147	NGUYEN HOANG PHUONG, NGUYEN THANH THUONG et CHABRIER (P.). Nouvelle méthode de préparation des $\alpha$ et $\beta$ -glycérylphosphorylcholines et de leurs homologues et analogues .....	2326
JACQUESY (J.-C.), JACQUESY (R.) et JOLY (G.). Réactions en milieu hyperacide. XIV. — Isomérisation et réduction par les hydrocarbures d'énone stéroïdiques .....	2281	NGUYEN THANH THUONG et CHABRIER (P.). Nouveau réactif de phosphorylation réagissant par « pseudo-rotation » .....	2083
JACQUESY (J.-C.), JACQUESY (R.) et JOLY (G.). Réactions en milieu hyperacide. XV. — Réduction par les hydrocarbures de l'estrone et de l'estradiène-4,9 dione-3,17. Détermination des sites de réduction .....	2289	PILLOT (J.-P.), DUNOGUES (J.) et CALAS (R.). Action de chlorures d'acides $\alpha$ -éthyléniques et d'éthers $\alpha$ -chlorés sur des vinylsilanes; application à la synthèse organique .	2143
KISTER (J.), BLANC (A.), DAVIN (E.) et METZGER (J.). Synthèse et étude physico-chimique de spiropyranes benzothiazoliques simultanément substitués en position 3,6' et 4' .....	2297	PLÉ (G.). Diamino-1,2 éthylènes. Action de réactifs électrophiles. Voie d'accès à des énediamines C-substituées par des groupes anilide, thioanilide, sulfones et à des dialkylaminonitrocyclobutanes .....	2213
LAITEM (L.) et CHRISTIAENS (L.). Synthèse d'isologues séléniés de la gramine de la tryptamine et du tryptophane .....	2294	PLENAT (F.), PIETRASANTA (F.), DARVICH (M. R.) et CHRISTOL (H.). Stéréochimie des diépoxydes du dicyclopentényle-1,1' et des dioxa-2,2' dicyclopentyles-1,1' .....	2227
LANAZOÛÈRE (A.-M.), DARRÉ (F.) et SOTIROPOULOS (J.). Recherches sur les $\beta$ -oxothioamides. V. — Alcoylation des $\beta$ -oxothioamides .....	2269	RENÉ (L.) et ROYER (R.). Réactions induites par les halogénures de pyridinium. XIX. Sur la déméthylation des cyano-3 méthoxy $\Delta^3$ -chromènes par le chlorure de pyridinium (Note de laboratoire) .....	2345
LAPOUYADE (R.), DESVERGNE (J.-P.) et BOUAS-LAURENT (H.). Réactivité photochimique de dérivés de l'anthracène substitués en péri: photodimérisation et photooxygénation (III) .....	2137	ROQUES (B.-P.), FOURNIE-ZALUSKI (M.-C.) et OBERLIN (R.). Bromation des acétyl-3 furanne et thiophène en présence d'un excès de chlorure d'aluminium (Note de laboratoire). .	2334
LARCHEVEQUE (M.), GUILLAUMET (G.), CUVIGNY (T.) et CAUBÈRE (P.). Réactivité comparée des dialkylamidures activés et des bases complexes: action sur les phénates allyliques; Synthèse directe d'amines allyliques <i>trans</i> et de phényl-2 cyclopropylamines <i>trans</i> .....	2275	SAVIGNAC (M. A. de), BON (M <sup>me</sup> M.), MAZARGUIL (H.) et LATTES (A.). Induction asymétrique au cours d'additions nucléophiles sur des imines cyclaniques .....	2057
LECLERCQ (M.) et JACQUES (J.). Étude des mélanges d'antipodes optiques. X. — Séparations de sels diastéréoisomères compliquées par l'isomorphisme .....	2052	SOYER (N.), KERFANTO (M.) et RAPHALEN (D.). Étude sur l'aminolyse des dérivés halogénés. IV. — Action de la morpholine sur les composés gem-dihalogénés. Préparation de composés carbonyles: synthèses du tétraformyl-1,2,4,5 benzène .....	2121
LEGRAND (L.) et LOZAC'H (N.). Composés sulfurés hétéro-		WILLSON (M.), BURGADA (R.) et MATHIS (F.). Synthèse et structure de nouveaux spiroporphoranes préparés à partir d'aminophosphines cycliques et de cyanure de benzoyle .....	224

# 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 1976 DES MEMBRES DE LA S.C.F.

### PERSONNES PHYSIQUES (\*)

- Cotisation individuelle (\*\*)
- Souscription à l'Actualité Chimique F 120
- 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 moléculaire) 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 85) 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 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 \_\_\_\_\_

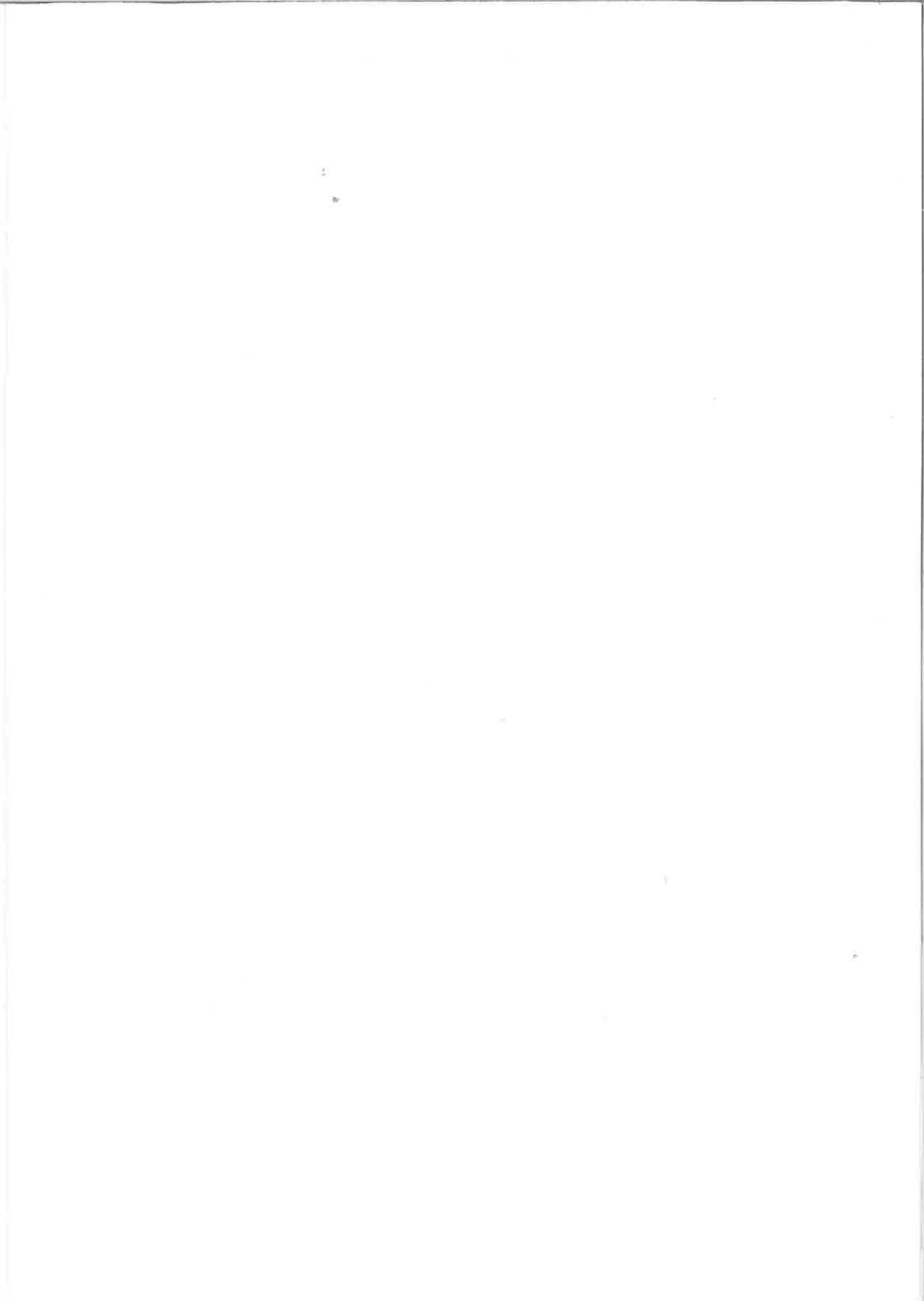
Nota : Seuls les changements d'adresses signalés à l'aide de cette fiche seront pris en considération.

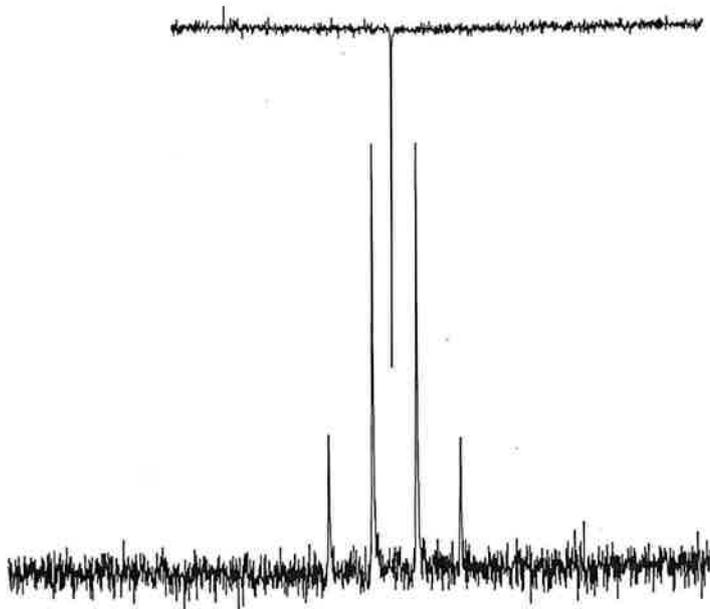
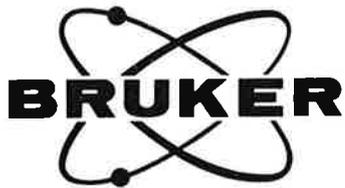
Nous vous rappelons que chaque changement d'adresse doit être accompagné d'un règlement de 10 F.

**Partie réservée à la Société Chimique de France  
(à ne pas remplir)**

Ancienne adresse \_\_\_\_\_  
Nouvelle référence \_\_\_\_\_







$^{15}\text{N}$

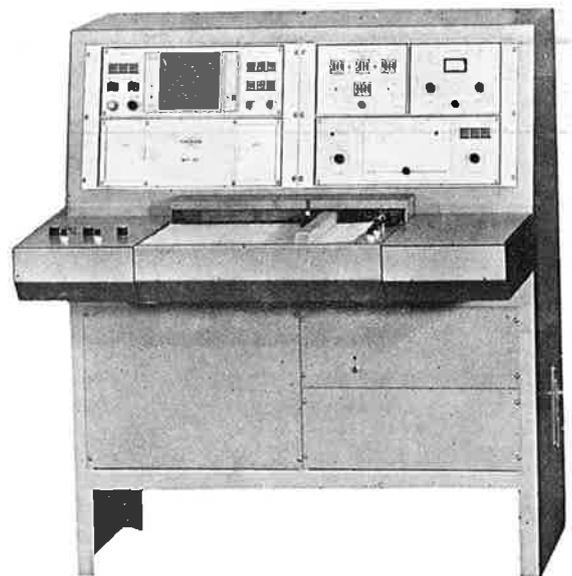
Etude par transformée de Fourier de la résonance du  $^{15}\text{N}$  dans un échantillon acidifié de glycine enrichie à 30 % :

- 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 WISSEBOURG

Tél. (88) 94-05-10