

Les livres

Analyses des livres reçus

Analytical chemistry of transplutonium elements,
par B. F. Myasoedov and all.,
publié par John Wiley, Chichester, 1974; 404 p.; £ 12,00.

Ce livre fait partie de la série des 50 volumes « Analytical chemistry of the elements » éditée en langue russe par l'Institut de Géochimie et de Chimie Analytique de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S. Certains, dont celui-ci, ont été traduits en langue anglaise dans le cadre du « programme israélien de traduction scientifique ». Cette monographie est consacrée à la description raisonnée de la chimie analytique des éléments Am à Ku ($Z = 104$). Les deux ans écoulés entre les deux versions (1972 : version russe, bibliographie arrêtée en 1970; 1974 : traduction en langue anglaise) n'altèrent en rien son actualité, ce que l'on aurait pu craindre eu égard aux progrès assez rapides enregistrés ces dernières années notamment dans le domaine de la chimie des éléments Am, Cm, Bk et Cf dont la production et l'utilisation croissent obligatoirement (et croîtront) avec le développement des programmes nucléaires. Il est clair que l'aspect chimie analytique des éléments transplutoniens est un aspect majeur de la chimie des éléments lourds, produits concurremment en quantités pondérables par réactions neutroniques jusqu'à Es, puis à l'échelle de l'atome par irradiation par ions lourds au-delà.

Boris Myasoedov qui a conçu la réalisation de cet ouvrage, dirige le Laboratoire de chimie analytique des transuraniens à l'Institut de Géochimie de Moscou. C'est sa compétence et l'expérience de son équipe qui apparaissent tout au long des chapitres.

En bref, signalons que les deux premiers sont consacrés aux méthodes générales de production, aux propriétés nucléaires des différents isotopes, puis aux propriétés physico-chimiques des éléments et des principaux de leurs composés solides ou entités auxquels ils donnent naissance. Un intérêt considérable est accordé à la stabilité des différentes valences, notamment en milieu aqueux car ces propriétés sont encore à la base des méthodes de séparation. Le chapitre IV traite de ces méthodes en mettant l'accent sur les plus rapides, généralement basées sur le partage des éléments entre deux phases. Il est précédé des méthodes de dosage radiométriques et classiques des éléments lorsque cela est possible.

La nécessité de posséder ce livre est évidemment limitée aux radiochimistes, mais l'introduction peut constituer pour tout le monde une bonne et actuelle mise au point sur la chimie des éléments transplutoniens, bien qu'aucune information ne soit donnée sur les derniers éléments récemment découverts : $Z = 105$ et 106 .

R. Guillaumont.

The spectrum of molecular oxygen,
par Paul H. Krupenie,
(Reprint n° 8, from Journal of physical and chemical reference data),
1972, Vol. 1, n° 2,
publié par American Chemical Society (pages 423 à 534),
111 p.; \$ 6,00.

Cet ouvrage fournit l'inventaire de l'ensemble des données spectroscopiques publiées jusqu'en 1972, relatives à la molécule O_2 , ainsi qu'aux ions moléculaires O_2^- , O_2^+ et O_2^{2+} . Les données résultant de l'expérience sont critiquées, et comparées, chaque fois qu'il est possible, avec les valeurs calculées.

De nombreux spectres y sont décrits et discutés dans le détail, qu'ils relèvent de l'ultraviolet, du visible, de l'infrarouge, ou encore, de la spectrographie Raman, des micro-ondes ou de la résonance paramagnétique électronique (E.P.R.).

De nombreux tableaux avec commentaires détaillés fournissent les valeurs des origines et des têtes de bandes, des constantes diverses, des énergies de dissociation de la molécule O_2 . Les phénomènes de perturbations et de prédissociation sont décrits et discutés. De nombreuses courbes de potentiel d'énergie sont données, ainsi que de nombreuses valeurs des intégrales de Franck-Condon et autres facteurs d'intensité.

Il est évident que ce recueil, qui comporte 422 références bibliographiques, est un ouvrage destiné aux spécialistes de la spectroscopie. L. Marsigny.

Chemical kinetics homogeneous reactions,

par N. Emanuel and D. G. Knorre,

publié par John Wiley & Sons, Chichester, 1973; 447 p.; £ 8,00.

Ce livre est la traduction en langue anglaise de la seconde édition d'un livre russe. Il a été réalisé à partir des enseignements donnés par les auteurs aux Départements de chimie des Universités de Moscou et de Novosibirsk ainsi qu'à l'Institut de Chimie Physique de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S. Il expose les principes théoriques de la cinétique chimique homogène. Il commence par un chapitre de rappel des notions de base concernant les atomes, les molécules, les radicaux libres ainsi que les principales méthodes d'étude de ces derniers. Les concepts fondamentaux de la cinétique chimique : mécanisme de réaction, vitesse et ordre d'une réaction, constante de vitesse, influence de la température, sont exposés au deuxième chapitre. Les auteurs abordent ensuite la théorie des états de transition, la théorie des collisions et leur application dans le cas des réactions mono, bi et termoléculaires; les réactions photochimiques élémentaires, les réactions homolytiques et hétérolytiques ainsi qu'un exposé sur les effets isotopiques terminent le troisième chapitre. Les auteurs introduisent enfin les équations cinétiques des processus chimiques en passant en revue les réactions simples, les réactions complexes, les réactions catalytiques, les réactions en chaîne et les réactions de polymérisation (formation et dégradation des polymères); ces diverses notions font l'objet de six chapitres. L'étude succincte de la cinétique des réactions en système ouvert et en régime non isotherme termine cet ouvrage d'environ 450 pages. Notons que chaque chapitre comporte de nombreux exemples concrets. A la fin du livre, les auteurs recommandent une série d'ouvrages complémentaires; la plupart sont écrits en langue russe et malheureusement non traduits en langue anglaise.

Ce traité peut être conseillé aux étudiants de troisième cycle, son prix abordable pourrait l'amener à concurrencer certains ouvrages connus en langue française qui abordent le même sujet.

Jean-Marie Manoli.

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungs- werk. 13. Band: Borverbindungen, Teil 1;

publié par Springer-Verlag, Berlin, 1974; 331 p.; D.M. 444.

Voilà un ouvrage qui remplira d'aise les spécialistes universitaires ou industriels — ils sont nombreux — des composés du bore et plus particulièrement des binaires bore-azote ou des hétérocycles bore-azote-carbone; cette chimie a commencé à se développer en 1955 en Allemagne; elle s'est si prodigieusement développée qu'il a fallu même modifier la première nomenclature pour accueillir la grande variété de produits auxquels on a affaire.

Le premier chapitre de ce livre est consacré presque entièrement au nitrure de bore, aux méthodes de préparation de ses diverses variétés hexagonale, rhomboédrique, cubique..., à ses propriétés physiques, thermodynamiques, structurales, mécaniques, électriques et optiques; plus de 50 pages sont consacrées à ces dernières contre une quinzaine seulement — et c'est déjà beaucoup — aux propriétés chimiques de ce que l'on a surnommé le « graphite blanc »; on y trouvera également ce que l'on sait sur $B(N_3)_3$ et sur $(B_{12})B_2N_m$.

Le second chapitre, plus volumineux, traite en 160 pages environ des hétérocycles à trois constituants B-N-C et de la multitude des variétés actuellement connues : les azabore-cycloalkanes, les diazabore-cycloalkanes simples ou polynucléaires, les benzo-azabore-cycloalkanes et autres cycles; on y trouvera leurs méthodes de préparation, leurs propriétés physiques et chimiques depuis leurs constantes physiques ou thermodynamiques jusqu'à leurs pyrolyses en passant par leurs nombreuses propriétés chimiques.

Le troisième chapitre traite des polymères binaires B-N; les amino-boranes et les borazines qui sont voisins des hétérocycles présentés dans le second chapitre seront étudiés dans le second tome de la série réservée aux composés du bore.

Comme tout ce que fait le Gmelin Institute, ce livre est une réussite; la bibliographie est faite jusqu'au seuil de 1973; un très grand nombre de brevets ont été dépouillés; le tout est très bien présenté avec des têtes de paragraphes en anglais qui faciliteront la lecture même de ceux qui connaissent très mal l'allemand.

En résumé, un ouvrage peut être d'un prix élevé, mais dont les nombreux spécialistes de ce domaine de la chimie ne pourront pas se passer; c'est encore un nouveau Gmelin et ce nom-là suffit. G. Pannetier.

Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale, par M. Van Meerssche et J. Feneau-Dupont, publié par les Éditions Vander, Louvain, Cesson, 1973; 752 p.; 124,80 FF.

L'ouvrage de Van Meerssche et Feneau-Dupont couvre les matières enseignées dans les premier et deuxième cycles de la Faculté des Sciences de l'Université de Louvain. On ne saurait nier actuellement l'importance de la connaissance des structures cristallines, elle permet une compréhension raisonnée des phénomènes de la physique, de la minéralogie, de la chimie et de la biologie. Dans le présent traité, les auteurs ne se contentent pas de nous initier à la cristallographie mais ils nous donnent aussi une description de la structure atomique des milieux matériels, cristaux et molécules.

La première partie traite de la symétrie : symétrie des figures finies (groupes ponctuels) et des figures périodiques infinies (groupes d'espace à une, deux ou trois dimensions).

Les auteurs abordent ensuite une deuxième partie intitulée cristallographie structurale, elle concerne l'étude de la liaison chimique dans les cristaux; Van Meerssche et Feneau-Dupont décrivent les divers types de structures cristallines : structures métalliques, ioniques, atomiques, moléculaires, et intermédiaires, les silicates formant une classe à part.

Le thème de la troisième partie est la cristallographie morphologique, on y passe en revue les diverses lois d'observations : loi de constance des angles, loi des indices rationnels simples, les classes cristallographiques, les formes cristallines avec en exemple détaillé l'étude systématique des formes dans le système cubique. Les associations de cristaux avec en particulier les macles sont également développées. La quatrième et dernière partie pourrait à elle seule justifier un ou plusieurs livres, il s'agit de la détermination des structures cristallines; sont exposées la théorie de la diffraction des rayons X, les méthodes expérimentales d'enregistrement des spectres de diffraction des cristaux, l'utilisation de la fonction de Patterson, les méthodes de l'atome lourd et celle de substitution isomorphe, ainsi que les méthodes directes. La diffraction des neutrons et des électrons est aussi abordée dans cette dernière partie. En appendice, on trouve quelques rappels de calcul vectoriel et l'étude des projections cristallographiques. Des tables et des livres de référence sont abondamment cités en bibliographie.

Ce livre d'une présentation claire et aérée avec de nombreuses figures est vivement conseillé à une grande catégorie de lecteurs. A ma connaissance, il comble une lacune dans ce domaine de la cristallographie où le nombre d'ouvrages en français est extrêmement réduit. Le principe d'une marge sur le côté droit de chaque page permet d'y faire des annotations personnelles.

On pourrait reprocher aux auteurs d'avoir placé la description des structures cristallines entre l'étude de la symétrie et celle de la morphologie, cette partie aurait plus logiquement dû se trouver à la fin de l'ouvrage. Ce livre d'un abord très attrayant est certainement promis à une grande diffusion, le nombre des personnes qui s'intéressent à la cristallographie allant sans cesse en grandissant.

J. M. Manoli.

Organometallics in organic synthesis,

par J. M. Swan, D. St. C. Black,

publié par Chapman and Hall, Londres, 1974; 158 p.; £ 2,40.

L'intérêt en synthèse organique de la chimie de coordination n'est plus à souligner. Néanmoins, peu d'ouvrages présentent un bilan représentatif et concis dans ce domaine. Il faut en effet développer les avantages des réactions stœchiométriques nouvelles (côté des réactions catalytiques dont l'importance est incontestable (synthèse Wacker, procédé Monsanto, ...) sans négliger celles donnant des voies d'accès originales mais ne conduisant pas obligatoirement à des réalisations industrielles. De plus, parmi les problèmes modernes de la synthèse organique, certains concernent la sélectivité, la stéréosélectivité, la régiosélectivité, ... Ce manuel a pour but essentiel de fournir une vue d'ensemble sur ces sujets en restant à un niveau élémentaire.

Dans la première partie, nous trouvons les différents rôles des centres métalliques dans les synthèses. Cela introduit une classification des réactions basée sur les mécanismes admis ou plus souvent probables, et sur le type de centre coordinateur mis en jeu (9 cas possibles). Le deuxième volet (chapitres 3 à 5) aborde la formation des liaisons carbone-carbone : réactions des carbanions; synthèses, isomérisations et polymérisations des alcènes et des alcynes; réactions d'insertion du monoxyde de carbone. La troisième partie (chapitres 6 et 7) est consacrée aux synthèses de composés ayant des liaisons carbone-hétéroatome (H, N, P, O, S, halogène, ...).

Il faut souligner que l'accent est mis sur la **formation des produits** de réaction qui par opposition aux intermédiaires ou parfois aux produits de départ, ne sont pas des composés organométalliques. Ce manuel nous semble intéressant pour tout chimiste désirant avoir une mise au point sur les réactions mettant en jeu des intermédiaires organométalliques. Il nous paraît judicieux de le recommander à tout enseignant qui doit bâtir ou améliorer son cours sur ce sujet.
J. M. Bregeault.

Molecular complexes. Vol. 2,
par Roy Foster,
publié par Paul Elek, Londres, 1974; 305 p.; £ 9.40.

Ce livre fait suite à un premier volume publié en 1973 et traite aussi de sujets concernant de faibles interactions moléculaires. Il est divisé en cinq chapitres, chacun suivant un thème particulier d'actualité avec références récentes.

Le premier chapitre de A. K. Colter et M. R. J. Dack : « Effets chimiques de la complexation moléculaire », continue le dernier chapitre du volume 1 par les mêmes auteurs et traite plus spécialement de la formation de complexes entre un donneur et un accepteur d'électron réagissant chimiquement l'un sur l'autre.

F. J. Swinton dans le deuxième chapitre : « Interactions dans des systèmes binaires contenant un carbure fluoré aromatique » a pour préoccupation majeure la détermination des propriétés thermodynamiques des complexes étudiés.

R. Foster dans le troisième chapitre : « Détermination de constantes d'association de complexes accepteur-donneur d'électron » expose les nombreuses méthodes utilisées récemment pour l'étude quantitative des complexes en solution et en particulier du type « par transfert de charge ».

Dans le quatrième chapitre P. Hyde et A. Ledwith traite plus spécialement de formation de complexe du même type dans des réactions de polymérisation.

Le cinquième et dernier chapitre de R. Foster concerne les interactions d'amines et d'acides avec des *p*-benzoquinones et le tétracyanoéthylène, pour certaines du type donneur-accepteur d'électron, pour d'autres, intervenant dans des réactions chimiques irréversibles. Par la diversité et l'actualité des sujets envisagés, ce livre sera utile à qui se préoccupe de l'étude d'interactions moléculaires faibles, qu'il soit physicien, chimiste ou biochimiste.

M. Kern.

Trace elements in the environment advances in chemistry series (123),
par L. Kothny,
publié par American Chemical Society, Washington, 1973;
149 p.

Cet ouvrage est sans doute le premier qui tente d'intégrer la géochimie aux « Sciences dites de l'Environnement ».

Quelques éléments, dont la présence à l'état de traces a été relevée dans la nature, essentiellement l'air atmosphérique, l'eau ou les plantes, ont été choisis parmi les plus fréquents. Ce sont :

Le plomb et le vanadium, que certains auteurs préconisent d'utiliser en tant que paramètres pour apprécier l'influence des activités humaines sur la pollution générale de l'air atmosphérique des agglomérations urbaines et industrielles.

Le mercure que l'on retrouve de plus en plus fréquemment chez les végétaux et animaux, terrestres ou aquatiques.

Le sélénium que l'on retrouve également chez les végétaux et animaux terrestres, associé généralement aux sulfures résultant de l'activité volcanique, ou humaine.

Le bore que l'on retrouve fréquemment dans les sols, les eaux, et par conséquent, les végétaux. De nombreuses observations ont montré que le bore, à concentration relativement élevée, peut avoir des effets néfastes lorsqu'il a pour vecteur des eaux d'irrigation.

Le cycle naturel de chacun de ces éléments est étudié en détail. Des techniques de micro-analyse sont proposées au lecteur.

Un article très intéressant intitulé « *Geochemical aspects of organic aerosols near the ocean-atmosphere interface* » montre l'importance du rôle joué par les embruns dans la production des poussières minérales, à proximité des côtes.

L'ensemble des résultats obtenus à la suite de ces études peut être utilisé, non seulement par les spécialistes de la géochimie, mais également par les spécialistes de la météorologie, de l'océanographie, de la biochimie, de l'agriculture et par les hygiénistes se préoccupant de la pollution atmosphérique, et de la pollution, en général.

L. Marsigny.

IUPAC-Macromolecular microsytosia VIII and IX,
par B. Sedlacek,
publié par Butter Worths, London, 1972; 281 p.; £ 8,20 net.

Ce volume est constitué par l'édition reliée des numéros 1 et 2 du volume 31 de « Pure and Applied Chemistry » paru en 1972. Il est

consacré aux conférences plénières prononcées lors des VIII^e et IX^e Symposia de Prague en septembre 1971.

Les conférences du VIII^e Symposium consacré à la morphologie des polymères à l'état solide constituent une mise au point de très haut niveau sur les phénomènes de cristallisation et la notion d'ordre dans les polymères.

Les relations entre les conditions expérimentales de préparation de monocristaux ou de films de polymères sont largement analysées ainsi que l'influence de la morphologie sur les propriétés mécaniques. L'évolution structurale consécutive à un traitement thermique fait également l'objet d'un exposé. En regrettant l'absence de travaux utilisant des méthodes optiques et spectroscopiques, il faut noter la qualité des clichés de microscopie électronique présentés dans ce volume. Ceux-ci concernent des échantillons variés, le plus souvent le polyéthylène mais également le caoutchouc naturel, le polystyrène, des polyesters, etc... Cette première partie constitue un document important destiné aux spécialistes des polymères à l'état solide.

Le IX^e Symposium avait pour titre « *Thermodynamique des interactions dans les solutions macromoléculaires* ». L'ouvrage expose tout d'abord la théorie du volume libre de D. Patterson et une très intéressante application au rôle de la pression sur les solutions macromoléculaires. Le problème des solutions diluées est ensuite traité à l'aide de plusieurs approches mathématiques par E. F. Casassa et H. Yamakawa confrontées ensuite à l'expérience. Les conformations macromoléculaires de biopolymères en solution sont analysées par O. B. Ptitsyn (transition hélice-pelote dans les polypeptides) et par J. Neel. Ce dernier rapporte des résultats originaux et remarquables sur la conformation en solution de modèles de peptides en utilisant les spectroscopies I.R. et de R.M.N. Ces résultats apportent une preuve décisive de la validité de résultats établis auparavant par des calculs conformationnels. Enfin J. L. Lundberg expose une nouvelle théorie des solutions macromoléculaires et des phénomènes d'adsorption basée sur l'analyse mathématique de l'agrégation moléculaire.

La deuxième partie de ce volume rassemble donc de très importants résultats destinés à tous les physico-chimistes des solutions de polymères.

B. Sebille.

Reactions on polymers,
par J. A. Moore,
publié par Reidel, Dordrecht, 1973; 443 p.; Dfl 100,-.

Le livre de J. A. Moore intitulé « *Reactions on polymers* » rassemble les communications présentées en juillet 1973 à New York lors d'une réunion internationale organisée par le « N.A.T.O. Advanced Study Institute ». Il comporte 23 communications originales et de nombreuses et très intéressantes discussions.

Une première partie est consacrée à plusieurs analyses des interactions qui conditionnent la réactivité ou les effets catalytiques des polymères. La comparaison de l'action chimique d'une fonction portée par une chaîne macromoléculaire et de la petite molécule modèle est effectuée systématiquement par certains auteurs (C. G. Overberger, Cl. Loucheux, C. Yaroslavsky).

Les modifications chimiques de polymères font l'objet de plusieurs communications, soit en vue de la préparation de polymères originaux dont certains ont un usage biomédical, soit pour l'étude théorique des paramètres cinétiques de la réaction.

Les réactions chimiques des polymères conditionnés par la structure primaire et la conformation portent, selon les cas, sur des échantillons en solution ou à l'état solide (G. Smets) ou à l'état de gel gonflé (R. Epton).

Les facteurs chimiques et thermodynamiques intervenant dans la préparation des gels *sur mesure* sont analysés avec une remarquable précision par P. Rempp.

Enfin, une partie importante du livre concerne la réactivité de biopolymères à propos de divers problèmes allant de l'utilisation de résines en synthèse peptidique aux applications de la chromatographie d'affinité.

Ce volume apporte des résultats de premier ordre en raison de la richesse et de la variété des communications à tous les chercheurs intéressés par les perspectives de la chimie des polymères réactifs.
B. Sebille.

Advances in polymer science. Vol. 15 et Vol. 16,
éditeur Cantow and al.,
publié par Springer-Verlag, Berlin, 1974; Vol. 15 : 155 p.; U.S. \$ 27,80; Vol. 16 : 179 p.; U.S. \$ 27,80.

Le 15^e volume d'« *Advances in polymer science* » comporte quatre mises au point importantes.

L'obtention d'oligomères de l'éthylène par des catalyseurs Ziegler-Natta est présentée par G. Henrici-Olive et S. Olive. Après des considérations générales sur le mécanisme de la polymérisation, les auteurs analysent plusieurs résultats sur la spécificité du catalyseur et déterminent les paramètres cinétiques de la réaction et les répartitions moléculaires des produits obtenus. Les possibilités offertes par la

polymérisation limitée de l'éthylène sont ainsi clairement exposées. La stéréochimie de la polymérisation du propylène est traitée par A. Zambelli et C. Tosi. Un rappel général sur la tacticité des polymères précède une importante mise au point sur la stéréochimie de l'addition sur la double liaison, la structure des complexes mise en jeu, et le mécanisme de la polymérisation. Les auteurs indiquent en fonction des résultats expérimentaux les hypothèses qui doivent être retenues. Cet exposé d'un problème fort complexe est remarquablement concis. C. D. S. Lee et W. H. Daly présentent ensuite une excellente mise au point sur les polymères solubles ou insolubles comportant des fonctions thiol. Tous les procédés de préparation actuellement connus sont très bien classés et quelques propriétés des produits obtenus sont indiquées. Ce chapitre présente un très grand intérêt en raison des applications nombreuses de ces produits comme polymères oxydo-réducteurs et en tant que résines utilisées dans des méthodes de séparations biochimiques.

Le dernier chapitre de Y. V. Kissin concerne la structure des copolymères des oléfines obtenues par des catalyseurs stéréospécifiques. Il rassemble des résultats obtenus par diverses méthodes physico-chimiques pour la détermination de la structure des copolymères. Ces structures sont ensuite examinées en détail. Enfin les auteurs ont rassemblé les valeurs des rapports de réactivité et des constantes de vitesse pour de très nombreux couples d'oléfines.

Ce volume est destiné essentiellement aux spécialistes de la synthèse des polyoléfines par les catalyseurs complexes. D'autre part, le chapitre sur les polymères porteurs de fonctions thiol ouvrira des perspectives aux chercheurs intéressés par les nombreuses possibilités des réactions chimiques offertes par cette catégorie de polymères.

B. Sebille.

XXIVth international congress of pure and applied chemistry (Hamburg, 1973). Vol. 3: Solid State Chemistry, publié par Butterworths, 174 p.

Ce volume rassemble les huit principaux exposés de la session de l'IUPAC en septembre 1973. Nous avons été intéressés par le texte de la conférence plénière de N. B. Hannay qui fait le point de nouvelles acquisitions en chimie du solide. Cependant, nous avons préféré à ces considérations assez générales l'exposé de A. B. Lidiard, relatif aux phénomènes de transports atomiques et ioniques: il y a là des aspects particulièrement intéressants sur la thermodynamique et de la cinétique des défauts ponctuels. Nous avons également remarqué l'article de R. F. Bebrick où l'accent est mis sur la préparation des composés: il y a là une ouverture vers la technologie qui mérite réflexion car il faut bien dire que cette science est un peu méprisée dans notre pays. Enfin, les autres articles concernant plutôt des études d'oxydes, de phosphates, de fluorures ou de composés intermétalliques avec des aspects théoriques plus ou moins développés.

B. Dubois.

Structure and bonding. Vol. 19: Chemical bonding in solids, editors J. D. Dunitz and al., publié par Springer-Verlag, Berlin, 1974; 165 p.; U.S. \$ 26,20.

Les ouvrages de cette série sont souvent composés d'articles de niveaux fort différents. Dans ce volume, nous distinguerons deux articles d'intérêt général, les deux autres étant plutôt réservés à des spécialistes.

1. *Relation entre la covalence, les distances interatomiques et les propriétés magnétiques des halogénures et des chalcogénures*, par R. D. Shannon et H. Vincent.

Les auteurs étudient un paramètre de contraction de covalence R_v défini comme le rapport des mailles élémentaires de M_mX_n (M métal de transition) à Mg_mX_n . L'article contient un grand nombre de résultats relatifs aux volumes d'oxydes binaires et ternaires et de composés du type MXO_4 . Des mesures magnétiques permettent de relier R_v au moment magnétique et au déplacement isomérique de Mössbauer. L'ensemble des résultats expérimentaux montre bien que R_v , proportionnel à l'électronégativité, décroît avec l'augmentation de liaison covalente. Par contre, la proportionnalité avec les coefficients de transfert de spin et avec le déplacement isomérique n'est qu'approximative.

2. *Considérations sur le concept de valence*, par A. Kjekshus et T. Rakke.

Cet article est consacré à quelques aspects de la liaison chimique tels qu'ils apparaissent à partir de la notion classique de valence. Étant donné qu'un certain nombre de règles empiriques (règle des 8-N par exemple) relie composition, structure et états de valence de certains composés, les auteurs ont cherché à préciser ces relations. Pour cela, ils se sont attachés à étudier certains formalismes; le plus simple est celui de la paire d'électrons qui ne s'applique pas pour les hauts polymères inorganiques par exemple. Aussi les auteurs proposent, pour les cas récalcitrants, le formalisme de la liaison neutre, dont ils précisent les hypothèses. Cet article est plutôt théorique, mais il se lit aisément. Bien que des exemples d'applications soient

absents, il nous paraît important de suivre toute évolution dans le domaine qu'a ouvert Hume Rothery.

3. *Considérations géométriques sur les structures du type marcassite*, par A. Kjekshus et T. Rakke.

Bien qu'il s'agisse des mêmes auteurs que l'article précédent, cet article concerne des études cristallographiques et en particulier les relations entre les structures FeS_2 , CaC_2 et $NaCN$. Les résultats obtenus devraient permettre quelques raffinements dans les travaux de Goodenough.

4. *Le spectre électronique des hexafluorures complexes des 2^e et 3^e séries de transition*, par G. C. Allen et K. D. Warren.

Ce travail a pour objectif une vue d'ensemble du spectre électronique des hexafluorures des métaux de transition. L'article traite de façon détaillée des résultats obtenus par spectroscopie pour les éléments des séries 4d et 5d et les deux derniers paragraphes sont déjà des propositions de modèles. Cependant certains aspects des résultats sont encore à préciser (neutralité de MF_6 par exemple) et utilisation de techniques comme la spectroscopie des photoélectrons et de l'E.S.C.A. s'avère indispensable.

B. Dubois.

Gradient liquid chromatography, par C. Liteanu et S. Gocan, publié par John Wiley, Chichester, 1974; 338 p.; £ 10,50.

L'emploi d'un gradient de composition de la phase mobile en chromatographie en phase liquide est presque aussi ancien que cette technique elle-même. Il était donc bon qu'un livre vienne présenter au public scientifique les possibilités de cette méthode, les difficultés et les méthodes de choix des conditions expérimentales du gradient ainsi que les différentes techniques permettant de le réaliser. Cette publication est d'autant plus utile et nécessaire que le renouveau de la chromatographie en phase liquide sous l'impulsion du développement des techniques modernes de chromatographie sous pression accroît considérablement les possibilités de l'analyste et l'intérêt général pour les techniques de gradient d'éluant.

La technique chromatographique est basée sur le fait que les vitesses de migration des composants d'un mélange sont différentes les unes des autres. Toutefois les vitesses absolues d'éluant peuvent varier considérablement d'un mélange à l'autre et s'opposer à ce qu'il soit possible d'obtenir avec un liquide vecteur de composition constante la séparation complète et l'éluant de tous les constituants en un temps raisonnable. Alors l'analyse ne peut se faire qu'en plusieurs étapes successives, les constituants les plus mobiles étant séparés sur une première colonne, les constituants les moins mobiles sur une autre, plus rapide. Dans certains cas, plusieurs colonnes peuvent éventuellement être nécessaires. L'utilisation d'un gradient de composition de l'éluant vise à permettre de telles analyses en une seule étape.

Outre les gradients de composition de la phase mobile, qui sont de loin les plus intéressants et les plus largement utilisés, les auteurs présentent les gradients de composition de la phase stationnaire qui, également utilisés depuis fort longtemps, ne connaissent que des applications extrêmement limitées, même en chromatographie en couche mince, type différent de chromatographie dans lequel on examine la colonne après un certain temps alors que dans les autres techniques chromatographiques on examine l'éluant sortant de la colonne; enfin, les gradients liés à l'environnement: gradients de température, de pression de vapeur, etc... également d'un emploi fort limité.

Sans contester la partie de cet ouvrage étudiant les gradients de composition de la phase mobile, les dispositifs destinés à les réaliser et les applications analytiques qu'ils permettent est de loin la plus utile.

L'ouvrage est fort bien réalisé et contient un mélange rare de données pratiques, de détails expérimentaux utiles, d'observations intéressantes et par ailleurs fournit de nombreux éléments théoriques pour expliquer un grand nombre de phénomènes parfois secondaires et justifier certaines pratiques. Cette combinaison ne plaira peut-être pas toujours à tous, mais dans l'ensemble, l'ouvrage est remarquable et devrait figurer dans la bibliothèque de tous ceux qui s'intéressent aux applications de la chromatographie en phase liquide, quelle que soit la méthode utilisée: couches minces, colonnes classiques, colonnes sous pression, partition, adsorption ou échange d'ions. C'est à la fois un bon ouvrage de références et une source très utile de nombreux détails pratiques.

Georges Guiochon.

Formation of C-C Bonds. Vol. II: Introduction of a carbon chain or an aromatic ring, par J. Mathieu et J. Weill-Raynal, publié par Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1975; distribué par Masson; 1 volume 25 x 17,5; 650 p.; 1 500 schémas et 310 tableaux; prix: 380 F.

Cet ouvrage fait partie d'une série de trois volumes consacrée à l'étude des réactions qui permettent l'élaboration du squelette carboné des molécules par formation de liaisons carbone-carbone. Le premier

volume était réservé à la fixation sur une molécule d'un seul atome de carbone porteur d'un hétéroatome fonctionnel. Le deuxième volume est relatif à l'introduction d'une chaîne carbonée ou d'un cycle aromatique par alkylation, arylation ou alkylation.

Pour permettre au lecteur de retrouver rapidement une réaction, une classification systématique a été réalisée d'après la nature de la liaison formée et le degré d'hybridation des atomes de carbone intéressés :

formation de liaisons simples sp^3-sp^3 , sp^3-sp^2 aromatique, sp^3-sp^2 vinylique, sp^3-sp ; sp^2 aromatique- sp^2 aromatique, sp^2 aromatique- sp^2 vinylique, sp^2 aromatique- sp , sp^2 vinylique- sp^2 vinylique, sp^2 vinylique- sp et $sp-sp$;

formation de doubles liaisons.

Dans chaque chapitre, une brève introduction indique les structures (atomes de carbone activés, dérivés organométalliques, organoboranes, énamines, dérivés énoliques, etc.) susceptibles d'être intéressés, le développement qu'a reçu telle ou telle réaction, ainsi que les mises au point les plus significatives qui lui ont été consacrées. Les sous-chapitres comportent de nombreux schémas réactionnels dans lesquels pour faciliter la lecture, le fragment carboné introduit est imprimé en rouge. Ces schémas réactionnels sont accompagnés d'un bref commentaire approprié portant sur les conditions opératoires et lorsque les auteurs les ont précisées, la sélectivité et la stéréochimie de la réaction.

Pour les réactions qui ont reçu un développement notable, des tableaux groupant un certain nombre d'exemples sont présentés en vis-à-vis, ce qui permet une consultation aisée; de larges espaces ont été réservés en vue de compléments bibliographiques personnels.

Plus de cent types de réactions ont été ainsi examinés.

Cet ouvrage constitue un ensemble documentaire très structuré

qui procurera de précieuses références au lecteur désireux d'établir un schéma de synthèse.

R. Panico.

Lithium research and therapy,

par F. Johnson,

publié par Ac. Press Londres; 1975; 569 p.

Le succès spectaculaire du traitement par les sels de lithium de certaines affections maniaco-dépressives a attiré l'attention des chimistes et des biochimistes, sur cet élément dont on ignorait totalement l'importance biologique. De nombreux travaux médicaux et pharmacologiques ont donc été entrepris depuis une vingtaine d'années et ce livre a pour but de faire le point de nos connaissances. Sous la coordination de F. N. Johnson de l'Université de Lancaster, une pléiade de spécialistes a contribué à cet ouvrage parmi lesquels on notera les Docteurs J. Cade et M. Schou qui sont les pionniers de cette découverte.

Après un petit chapitre sur la chimie du lithium, une première partie passe en revue les effets thérapeutiques de cet élément. La seconde partie traite des aspects physiologiques de l'ion lithium dans l'organisme: absorption, distribution dans les tissus, excrétion, effets sur le système nerveux et le comportement, effets biochimiques et métaboliques, en particulier sur le métabolisme de l'acétylcholine et de l'A.M.P. cyclique dans le tissu nerveux.

La bibliographie très complète de chaque chapitre s'arrête évidemment en 1973.

La conclusion des auteurs est qu'avant de comprendre le mécanisme d'action du lithium, de nombreuses recherches sont encore nécessaires. J. Polonovsky.