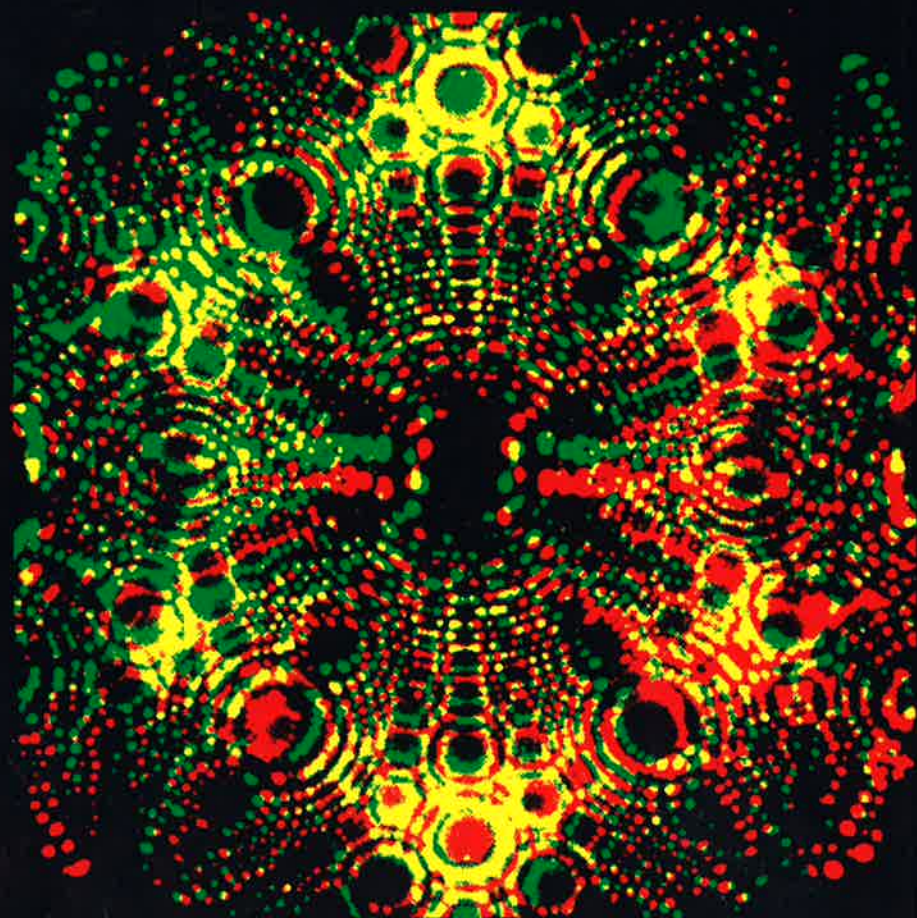


**L'actualité
chimique**

publiée
par la
Société
Chimique
de France

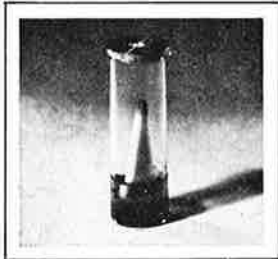
Mars 1976

n° 3

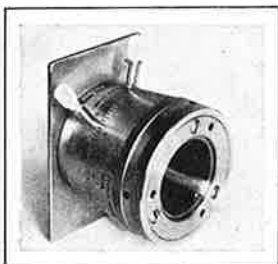


SPECTROPHOTOMETRIE ET ABSORPTION ATOMIQUE

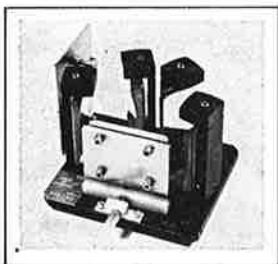
ACCESSOIRES DE SPECTROPHOTOMETRIE



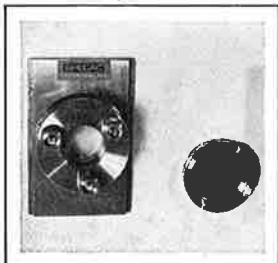
Spectrophotométrie IR :
poudre de KBr en bâtonnets,
permet facilement
et rapidement l'obtention
des pastilles-échantillons
à dépouiller.



Cuves UV et IR
Cuves semi-permanentes
et démontables
Cuves à épaisseur variable
Cuves à gaz.



Réflexion totale atténuée
Ensemble à 25 réflexions,
cristaux en KRS - 5,
AgCl, Ge.

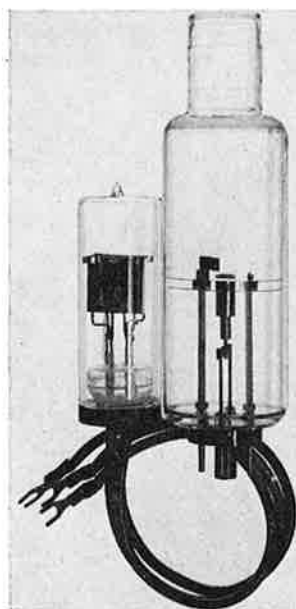


Polariseur IR :
1 à 20 μ , 95 %, 70 % T.
20 à 1000 μ , 93 %, 80 % T.
50 à 1000 μ , 93 %, 80 % T.



Fenêtres UV et IR en NaCl,
AgBr, BaF₂, LiF, silice, verre,
CsBr, Csl, KRS - 5, CaF₂.
Coffret de polissage pour
fenêtres en NaCl, KCl, KBr.

LAMPES A CATHODE CREUSE

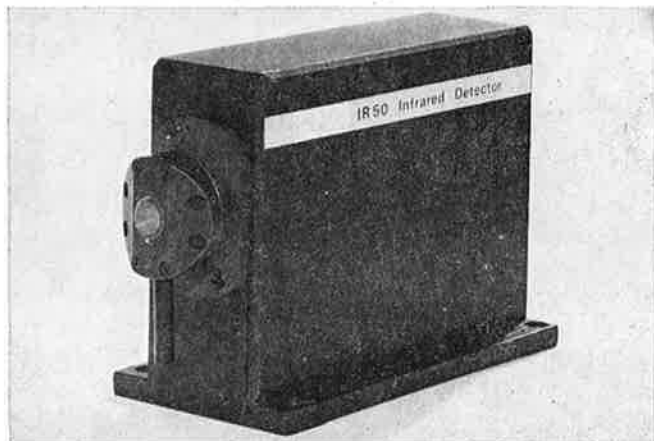


Lampes à décharge
dans un gaz, néon ou argon.
Une gamme de 70 lampes
est présentée; la cathode
est faite à partir
d'éléments simples ou
de multiéléments. Divers
culots permettent
l'adaptation sur tous
les spectromètres existants.

LAMPES A DEUTERIUM

Lampes donnant un spectre
continu entre 185 nm
et 370 nm; elles sont
utilisées dans de
nombreuses expériences UV.

AUTRES FABRICATIONS



Détecteur infra-rouge du type Golay

Spectrométrie R.M.N.
Lasers He Ne et
accessoires.

Composants optiques pour
l'UV, le visible et l'IR.
Filtres interférentiels.



Catalogue sur demande
39, rue des Haies 75020 Paris
Téléphone : 371-91-50
Télex : 211558 F Oriel

Sommaire

- 3 Point de vue**
La thèse de doctorat d'Etat. Le « 2^e sujet ». Proposition d'une conception nouvelle
par Maurice Gomel
- 5 La chimie et la vie**
Aspect biochimique des dérivés organiques du fluor
par Roger Guedj
- 12 Méthodes et techniques**
Thermochimie des équilibres en solution. Étude calorimétrique des constantes de stabilité des complexes (2^e partie)
par Paul Cléchet et Henri Tachoire
- 17 Enseignement**
Recommandations rédigées à l'issue du Congrès de Wrocław
Une machine à enseigner la chimie
Maximum admissible
- 20 Pages d'histoire**
Boyle et sa loi
par Timothy Davy
- 23 Les livres**
Analyses des livres reçus
- 30 Communiqués et informations**
- 36 Informations S.C.F.**
Réunions
Communiqués : Assemblée générale annuelle
Compte rendu des séances des Sections régionales
Nouveaux Membres
Nécrologie
Demandes et offres diverses
Sommaires des fascicules de janvier-février 1976 du B.S.C.F.
- 51 Fiche pour l'Assemblée générale annuelle**
- 53 Fiches de demande d'adhésion et de cotisations**
- 55 Fiches de changement d'adresse**

Administration - Rédaction Publicité

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

Lucien Ducret
Rédacteur en Chef

Comité de patronage

Jacques Bénard
Ancien Président de l'I.U.P.A.C.
Georges Champetier
Membre de l'Institut
Gaston Charlot
Membre de l'Institut
Georges Chaudron
Membre de l'Institut
Raymond Cornubert
Correspondant de l'Institut
Jacques Duclaux
Membre de l'Institut
Alain Horeau
Président de la S.C.F.
Maurice-Marie Janot
Membre de l'Institut
Paul Laffitte
Membre de l'Institut
André Michel
Ancien Président de la S.C.F.
Henri Moureu
Membre de l'Institut
Henri Normant
Membre de l'Institut
Raymond Paul
Correspondant de l'Institut
Charles Prévost
Ancien Président de la S.C.F.
Jacques Tréfoüel
Membre de l'Institut
Léon Velluz
Membre de l'Institut

Abonnements

(pour 10 numéros)

Membres de la S.C.F.

Les Membres de la Société versent une cotisation annuelle de 70 F qui leur donne droit à un abonnement préférentiel de 50 F à cette revue.

Non-membres

France, Europe, Afrique du Nord : 80 F
Autres pays (envoi par avion) : 130 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 : 9 F

En vente uniquement au siège de la S.C.F.

Point de vue

La thèse de doctorat d'Etat. Le « 2^e sujet » Proposition d'une conception nouvelle

par Maurice Gomel
(Université de Poitiers)



Une précision préliminaire

L'analyse qui suit ne vaut que dans l'hypothèse où le « 1^{er} sujet » de thèse d'État (thèse principale) qui constitue le critère et la garantie de la compétence scientifique du candidat, donne lieu à des résultats incontestables (ampleur et intérêt du sujet et des résultats, publications acceptées, qualité du Jury, etc.).

Le « 2^e sujet » ne saurait en effet constituer un « supplément » à additionner à un 1^{er} sujet « léger », pour parvenir ainsi, illusoirement, à un doctorat globalement acceptable.

Réciproquement, s'intéresser à l'existence ou à la nature d'un 2^e sujet (surtout si le mot incongru de « pédagogie » doit être lâché plus loin) ne permet en aucun cas d'induire que la recherche scientifique, base fondamentale de la thèse, est implicitement considérée comme une activité secondaire.

Au demeurant, les inductions sommaires du type « l'intérêt pédagogique traduit la faiblesse scientifique » ne sont bien souvent que des techniques éprouvées d'élimination, visant des fins douteuses; à moins qu'il ne s'agisse de la part des antipédagogues militants d'un essai d'affirmation — a contrario — de leurs propres qualités scientifiques... incertaines.

1. Le « 2^e sujet » de thèse existe-t-il encore ?

L'arrêté du 16 avril 1974 qui précise les nouvelles conditions de préparation et de soutenance du doctorat d'État n'interdit pas de façon explicite la soutenance, à côté de la thèse principale, d'une thèse complé-

mentaire sur un 2^e sujet (uniformément baptisé, en sciences, jusqu'en 1969 « propositions de la Faculté »).

Sur ce point le silence du nouvel arrêté permet simplement de noter que, en accord avec la circulaire antérieure III-69-49 du 21.01.1969, le 2^e sujet perd son caractère obligatoire. Toutefois, certaines Universités en recommandent encore la soutenance, en rappelant aux candidats que diverses sections du Comité Consultatif des Universités tiennent actuellement compte de ce 2^e sujet lors des inscriptions sur les listes d'aptitude. Cette dernière pratique est parfaitement légale, compte tenu de la formulation de l'arrêté du 16 avril 1974 qui prévoit la soutenance d'une thèse « ou d'un ensemble de travaux » : cet ensemble peut donc *a fortiori* être issu de la réunion d'une thèse et d'un 2^e sujet.

En fait, le second sujet dans les disciplines scientifiques avait pris systématiquement la forme d'une étude bibliographique, indépendante de la thèse principale. On peut épiloguer sur l'intérêt que présentait ou non ce type de travail comme critère d'évaluation de la capacité du candidat à s'intéresser, en un temps limité, à un sujet scientifique de niveau élevé et extérieur à ses propres recherches. On a pu aussi discuter l'éventuel usage de cette pratique du 2^e sujet comme mesure (?) des aptitudes pédagogiques (??) du candidat.

Le récent arrêté cité (16 avril 1974) confère à ces débats un caractère périmé dans la mesure où sa parution a entraîné, dans la plupart des cas, la disparition pure et simple de la soutenance du 2^e sujet.

En conclusion, la structure que constitue le « 2^e sujet » n'a pas été explicitement supprimée, mais elle est actuellement vide de sens.

2. Donner un sens à une structure qui en est dépourvue

Un sens possible : contribuer à la résolution de quelques problèmes.

2.1. *Quelques problèmes toujours posés :*
a. Le sous-développement crucial de l'enseignement supérieur, en France, dans le

domaine des méthodes et instruments pédagogiques (ouvrages réellement didactiques, films et diapositives d'enseignement, méthodes pédagogiques nouvelles, etc.).

b. L'absence (ou, pire, le caractère subjectif) de critères d'évaluation de la compétence pédagogique.

2.2. *Une solution éventuelle à ces problèmes* : Il peut être décidé de proposer à tout candidat au grade de Docteur ès sciences qui n'écarte pas l'éventualité d'une carrière dans l'enseignement supérieur, un 2^e sujet de thèse, portant sur un problème de didactique de sa spécialité.

Le niveau didactique qu'il semble le plus souhaitable d'étudier est celui du 1^{er} cycle des enseignements supérieurs. En effet, les problèmes pédagogiques y sont le plus aigus du fait du nombre des candidats et de leur situation en « état de transition ».

2.3. *Un sujet de « didactique » de la spécialité cela signifie, pratiquement* :

en chimie, par exemple :

Après avoir analysé un programme de 1^{er} cycle, en isoler une fraction qui se prêterait concrètement à la définition d'objectifs pédagogiques clairs, à la proposition d'une procédure pédagogique, à la réalisation des auxiliaires correspondants (fiches, diapositives, films, etc.), à proposer un plan d'expérimentation de la procédure retenue.

Une partie ou la totalité de ce travail (selon l'ampleur fixée au 2^e sujet) pourrait donc donner lieu à l'objectivation suivante, soumise au jury de thèse :

rédaction du mémoire correspondant, présentation matérielle des auxiliaires pédagogiques réalisés, soutenance du 2^e sujet, dans les mêmes conditions que le 1^{er} (avec les mêmes exigences, qu'il s'agisse de la qualité de la soutenance, de la compétence des membres du jury, de(s) publication(s) acceptée(s) sur le sujet, etc.).

2.4. *Quelques réponses aux problèmes posés* (cf. 2.1.)

Un 2^e sujet tel qu'il vient d'être défini permettrait :

a. De nourrir le climat de réflexion didactique qui naît à peine, et à grand peine, dans l'enseignement supérieur français ; de donner ainsi naissance aux méthodes et instruments dont la carence cruciale a été notée.

b. De disposer d'un instrument plus objectif d'évaluation des capacités du candidat à analyser un problème pédagogique dans sa spécialité et à en proposer une approche concrétisée.

2.5. *D'autres problèmes subsisteront*

En premier lieu celui de la capacité effective de bien des « patrons de thèse » de diriger réellement le travail didactique envisagé pour leurs élèves. Il serait aisé de renvoyer au problème similaire que pose dans certains cas la capacité (ou plutôt l'incapacité) de diriger les thèses de recherche proprement dites (1^{er} sujet). L'existence de ces derniers cas n'a jamais conduit à la conclusion que le 1^{er} sujet de thèse ne méritait pas d'exister comme institution. De plus, le Comité Consultatif des Universités s'efforce, semble-t-il, de prendre plus de garanties sur cet aspect de l'activité scientifique (exigences accrues au niveau de l'inscription sur la L.A.F.M.C.). Il suffirait d'agir avec autant

de zèle en matière d'exigence pédagogique. Le « 2^e sujet », tel que nous l'avons défini, peut en être, de manière limitée, l'instrument objectif et utile.

Cette première analyse conduit, en second lieu, au problème de la compétence des jurys de thèse, et du Comité Consultatif des Universités lui-même, en matière d'appréciation d'un travail de didactique de la spécialité. Là encore, la compétence scientifique discutable (en recherche) de certains membres de jurys ou de certains membres du Comité Consultatif des Universités n'a jamais servi d'argument à la suppression de la thèse ou du C.C.U. Le 2^e sujet de « Didactique » peut donc exister en toute sérénité. Il pourrait même constituer l'amorce, au sein de chaque section du C.C.U., d'une tentative systématique et d'une capacité de juger, du point de vue de la discipline, l'intérêt de travaux didactiques. Et cette solution paraît préférable à l'excommunication ou au renvoi des travaux de didactique aux sections de « Sciences de l'Éducation » ou « Sciences de l'Information et de la Communication », ces sections étant, elles, privées de la compétence dans la discipline considérée, et donc non mieux fondées à apprécier globalement l'intérêt de tels travaux.

Enfin, et c'est là le problème le plus important, soutenir une thèse (1^{er} sujet) est l'aboutissement d'une formation scientifique (en 2^e et très souvent 3^e cycle, puis formation au sein de l'équipe de recherche). Or une formation équivalente, sauf rares exceptions, n'existe pas en matière de didactique, en France.

La solution ne peut venir d'une part, que d'instituts universitaires de formation des enseignants, où la formation pédagogique de base et l'initiation aux didactiques des disciplines seraient accessibles à tous les futurs enseignants. Le candidat à la soutenance d'un 2^e sujet devrait alors recevoir toute facilité pour y suivre les unités de valeur de base et toutes celles utiles à sa recherche didactique.

D'autre part, l'équivalent des équipes de recherche scientifique devrait se multiplier sous forme d'équipes de recherche en didactique ; l'équilibre idéal consisterait à ce sujet en un partage de l'activité de chacun sur ces deux plans, ou avec une alternance dans le temps.

3. Théoriser, ou prendre aussi le risque d'expérimenter

Nous avons tenté une application pratique des affirmations trop « théoriques » qui précèdent.

Notre laboratoire * implanté dans l'Université de Poitiers depuis 1968-1969 s'est efforcé de vivre, et avec un certain succès malgré d'in vraisemblables difficultés matérielles, la vie des laboratoires « actifs » : recherches débouchant sur des résultats, des publications, des thèses, etc... Mais aussi, bien que sur un mode mineur, ce laboratoire s'est constitué depuis 1968-1969 comme le noyau et le moteur du Groupe de recherche sur l'enseignement des sciences physiques * dont les activités paraissent aussi bénéficier d'un certain crédit.

* Voir Appendice.

Or, précisément, les deux dernières thèses d'État préparées dans ce laboratoire ont donné lieu aussitôt après leur soutenance (2.7.75 et 23.10.75), à la présentation de deux « seconds sujets » de didactique de la chimie présentant les caractères que nous avons tentés de définir ci-dessus.

Ne cédant pas à la tentation très universitaire de l'auto-encensement, nous renoncerons à commenter l'intérêt de ces efforts ou rapporter les commentaires encourageants dont ils ont bénéficiés.

Nous préférons donner en appendice les titres des thèses en question, et le nom de leurs auteurs, afin que le lecteur intéressé puisse directement fonder sa propre opinion en demandant directement aux auteurs un exemplaire de leurs travaux.

4. Pourquoi dépenser tant d'énergie... à contre-courant ?

L'auteur s'interroge sur ce point.

Une réponse rationnelle lui fait encore défaut.

Appendice

Bernard Castagna,

Thèse de doctorat d'État (2 juillet 1975) : *Contribution à l'étude structurale de la liaison hydrogène.*

2^e sujet :

Essai de réalisation de divers modules d'enseignement (les représentations conventionnelles ; l'activité optique ; la chiralité).

Jean-Max Dumas,

Thèse de doctorat d'État (23 octobre 1975) : *Recherches sur les interactions moléculaires en solution (étude thermodynamique et spectrale des interactions EX₄... base organique ; influence de l'élément E IV B (E = C, Si) et de l'halogène X (X = Cl, Br).*

2^e sujet :

Les réactions acido-basiques (1. Proposition d'une structure d'ensemble modulaire. 2. Essai de réalisation de divers modules).

Les deux thèses de doctorat d'État citées ont été préparées au Laboratoire de physico-chimie des diélectriques de l'Université de Poitiers. Les « 2^e sujets » de didactique de la chimie ont été préparés dans le cadre des activités du Groupe de recherche sur l'enseignement des sciences physiques (Institut de Préparation aux Enseignements du Second degré, Sciences de l'Université de Poitiers).

N.B. En matière de documents pédagogiques créés pour le 1^{er} cycle de l'enseignement supérieur (fiches, diapositives, films, etc.), il convient aussi de noter l'observation suivante : de tels documents non seulement sont rares en France, mais encore sont vendus dans le circuit commercial à des prix très élevés. Une option claire du Groupe a consisté sur ce plan, depuis le début de notre action, à ne créer que « sans but lucratif » et donc à permettre une diffusion à prix coûtant des instruments pédagogiques créés. La reproduction et la diffusion des instruments pédagogiques créés sur ces « 2^e sujets » seront donc assurés au terme de l'année 1975-1976 par le Centre Régional de Documentation Pédagogique.

La chimie et la vie

Aspect biochimique des dérivés organiques du fluor

par Roger Guedj

(Laboratoire de chimie structurale organique,
Université de Nice, Parc Valrose, 06034 Nice)

I. Introduction



Ce fut le mérite de Mendeleïev d'avoir défini les critères de classification périodique des différents éléments. La classification moderne qui s'appuie essentiellement sur les découvertes de Mendeleïev, dont la loi peut être ainsi énoncée :

Les propriétés des éléments chimiques ne sont pas dues au hasard, elles dépendent de la structure de l'atome et varient d'une manière systématique avec la masse atomique

fait apparaître le fluor comme un des quatre halogènes. Mais, il est remarquable de constater que les travaux

concernant cet élément sont de moindre importance que ceux consacrés aux autres halogènes.

La mauvaise réputation du fluor, liée à la « toxicité relative » des dérivés fluorés expliquent probablement qu'on les ait longtemps tenus à l'écart.

Pourtant, certains dérivés organiques du fluor étaient connus depuis très longtemps puisque la première synthèse décrite dans la littérature par Dumas et Péligot en 1835 concerne la préparation du fluorure de méthyle ; il est d'ailleurs surprenant de constater que la chimie organique du fluor a même devancé la découverte de l'élément fluor (Moissan, 1886).

Mais, pratiquement inexplorée il y a une trentaine d'années environ, la chimie du fluor, simple curiosité de laboratoire, s'est mise à jouer un rôle de tout premier plan. On peut distinguer trois grands axes selon lesquels se développe la chimie organique du fluor : le domaine industriel, le domaine physico-chimique, le domaine biochimique.

I.1. Le domaine industriel

Le domaine industriel, qui a été le plus exploité jusqu'à présent, est lié à des applications particulièrement intéressantes ; nous citerons pour mémoire les produits vulgarisés tels que le Téflon et le Fréon. Le polytétrafluoroéthylène, connu sous des noms commerciaux divers tels que Téflon, Fluon, Algoflon doit son application au fait qu'il résiste bien à la température et à la plupart des agents chimiques les plus agressifs. Les « Fréons » (composés polychlorofluorés, aux températures d'ébullition relativement faibles) sont associés à de nombreuses applications parmi lesquelles nous relevons celles des fluides frigogènes et ce grâce à leurs propriétés physico-chimiques (fluides ininflammables et chimiquement neutres).

I.2. Le domaine physico-chimique

L'aspect physico-chimique et plus particulièrement la nature de l'atome F et certaines caractéristiques de la liaison carbone-fluor

peuvent expliquer, partiellement, les propriétés biochimiques des dérivés organiques fluorés. En effet :

a. Lorsqu'on compare les énergies nécessaires pour provoquer la rupture des liaisons carbone-hydrogène et carbone-halogène, on est frappé par la valeur élevée de l'énergie correspondant à la liaison C — F (C — F = 107 kcal/mole, C — Cl = 66,5 kcal/mole, C — Br = 54 kcal/mole, C — I = 45,5 kcal/mole, C — H = 87,3 kcal/mole) (1, 2).

b. Lorsqu'on compare les rayons covalents, et surtout de Van der Waals (1, 2) du fluor ($r_F^v = 1,35 \text{ \AA}$) à ceux du chlore ($r_{Cl}^v = 1,80 \text{ \AA}$), du brome ($r_{Br}^v = 1,95 \text{ \AA}$) et de l'iode ($r_I^v = 2,15 \text{ \AA}$), on peut relever une particularité structurale importante qui concerne la *petitesse de l'atome de fluor*. Bien mieux, quand on sait d'autre part que le rayon de Van der Waals de l'hydrogène est de 1,2 Å, on voit que de ce strict point de vue, le fluor est plus près de l'hydrogène que des autres halogènes.

Nous verrons ultérieurement l'impact de ces deux propriétés sur le comportement des dérivés du fluor en biochimie; mais notons dès à présent :

a. que le problème du métabolisme de la liaison C — F reste posé du fait de l'énergie élevée de cette dernière;

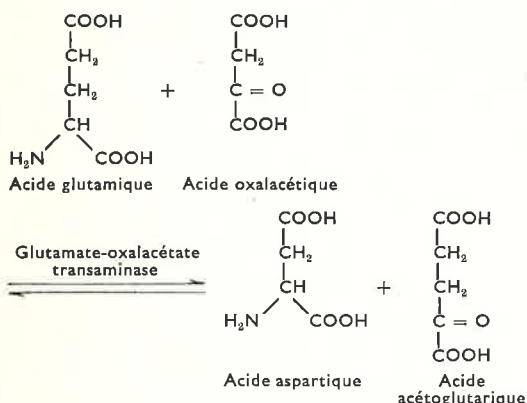
b. que la substitution d'un atome d'hydrogène, par un atome de fluor, se fait avec un minimum de déformation géométrique. De sorte que, si un composé parent (avec un hydrogène) joue un rôle dans un processus métabolique ou physiologique, le dérivé fluoré analogue

II. Les antimétabolites fluorés

Un antimétabolite est un *analogue structural* d'un métabolite essentiel comme : vitamine, hormone, aminoacide, base nucléique... dont il provoque la déficience au cours d'une réaction biologique. Il est important de noter les deux parties de cette définition :

a. *Tous les analogues structuraux ne sont pas des antimétabolites.* On peut prendre pour exemple le comportement de l'acide β fluoro-oxalacétique, analogue de l'acide oxalacétique, dans deux réactions de transamination.

Il inhibe l'action de la glutamate-oxalacétate transaminase dans la réaction :



L'acide β fluoro aspartique ne se forme pas. Par contre, quand ce même acide β fluoro-oxalacétique est transaminé avec l'acide aspartique, l'acide β fluoroaspartique résultant peut subir une déhydrofluoration et une déamination pour conduire à l'acide oxalacétique. L'analogie structurale n'est donc pas une condition suffisante de l'activité antimétabolite.

En effet, l'analogie d'un métabolite peut être métabolisé comme le produit naturel dans un cas, et aussi jouer le rôle d'antimétabolite dans un autre cas.

b. *Tous les agents qui bloquent une réaction biologique ne sont pas non plus des antimétabolites :*



inhibe l'action de la cholinestérase dans la réaction.



sans pour cela être un antimétabolite de l'acétylcholine ou de la choline [(Me)₃ — N⁺ — CH₂ — CH₂ — OH] puisqu'il n'a pas d'analogie structurale avec l'un ou l'autre de ces composés.

peut entrer dans ce processus d'une manière identique (on dit que les processus biologiques peuvent être « trompés ») et induire des effets divers dans les étapes ultérieures,

I.3. Le domaine biochimique

Actuellement, l'aspect biochimique des dérivés organiques fluorés apparaît, semble-t-il, comme particulièrement intéressant, bien que les substances fluorées peuvent être soit extrêmement toxiques comme le méthane-fluorophosphonate ou sarin qui est un pesticide virulent; soit médicalement bénéfique comme les corticostéroïdes fluorés en 9α ou 6α.

A la lumière des nombreux exemples que l'on peut trouver dans la littérature, on peut retenir deux faits importants liés à la présence d'un ou plusieurs atomes de fluor dans une molécule organique :

a. Les composés fluorés peuvent être considérés soit comme des *métabolites*, soit comme des *antimétabolites*; les antimétabolites fluorés, utilisés comme marqueurs, contribuent à clarifier les voies de dégradation (ex. : la dégradation de fluorotyrosine, des acides monofluorés carboxyliques...).

b. L'emploi des dérivés organiques fluorés en chimie thérapeutique est de plus en plus fréquent, bien que les raisons de l'activité de ces dérivés soient encore mal connues.

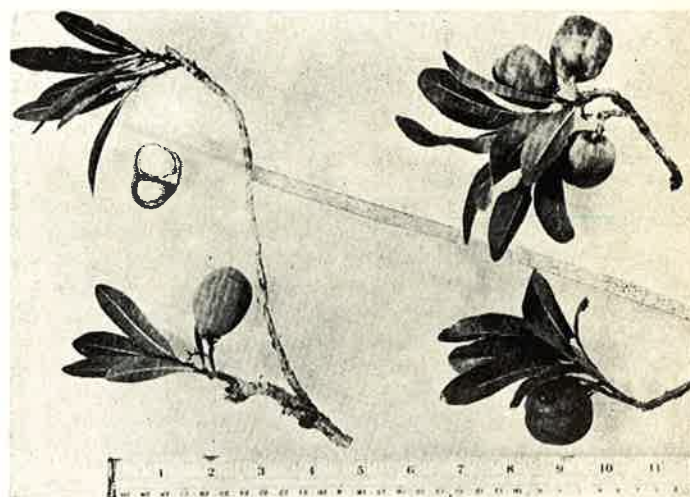
Nous allons examiner sommairement, compte tenu du cadre restreint de cet article, les différents points mentionnés précédemment.

Pour être un antimétabolite, un composé fluoré doit donc satisfaire à ces deux conditions, structurale et fonctionnelle.

Un antimétabolite fluoré sera donc un analogue structural d'un métabolite naturel, capable par la présence de fluor dans sa molécule, de bloquer une réaction du métabolisme du produit naturel. C'est donc un poison puisqu'une réaction vitale se trouve bloquée.

Les exemples les plus connus et les plus significatifs d'antimétabolites fluorés, ainsi que l'ont prouvé les travaux importants effectués jusqu'à ce jour sur ces composés, sont l'acide monofluoroacétique et le monofluoroacétate (FAC) dont les toxicités sont comparables à celles de l'acide cyanhydrique et de l'ion cyanure.

L'acide monofluoroacétique, synthétisé par le chimiste belge Swarts en 1896 a été, en 1930, considéré comme un pesticide possible, mais fut rapidement abandonné du fait de sa toxicité. Dans les années 1940, Marais (3) a pu montrer qu'une plante, le *Dichapetalum Cymosum* (Photo ci-dessous) était responsable, en Afrique du Sud, de nombreux morts, tant chez les animaux que chez les hommes, et dégager le principe « actif » de ce végétal qui réalise la synthèse *in vivo* de FAC.



Dichapetalum cymosum.

Peter et ses collaborateurs (4) ont explicité les raisons de cette toxicité dont il est nécessaire de rendre compte brièvement, puisque cet exemple particulier a permis aux biochimistes de tenter de relier la structure des composés à leurs propriétés biologiques et de mettre ainsi en relief un des aspects importants du comportement particulier de l'atome de fluor.

Une première fonction du métabolisme central est de fournir à la cellule

son énergie ; à cet effet, il réalise l'oxydation complète en CO₂ d'une partie des intermédiaires issus des voies de dégradation dans le cycle de réactions connu sous le nom de cycle citrique, ou cycle tricarboxylique ou cycle de Krebs.

La première réaction catalysée par la citrate synthétase effectue la condensation d'une molécule d'acétyl CoA sur une molécule d'oxaloacétate. L'acide citrique produit va, ainsi que le montre le schéma 1, régénérer l'oxaloacétate consommé par une série de réaction d'isomérisation, de déhydrogénation et de décarboxylation et le rendre ainsi disponible pour se condenser avec une nouvelle molécule d'acétyl CoA. Le bilan d'un cycle est donc l'oxydation complète d'une molécule d'acétyl CoA (ce qui se traduit par la libération de deux molécules de CO₂) et la réduction concomitante d'un certain nombre de molécules de NAD (ou de FAD) en NADH₂ (ou en FADH₂) *.

Si FAc est présent dans le système, les tailles comparables des atomes de fluor et d'hydrogène font que les processus biologiques sont, dans une première étape, « trompés » ; les enzymes ne distinguent pas en quelque sorte FCH₂COO⁻ de HCH₂COO⁻ ; le fluoroacétyl analogue pourra donc se former ; bien mieux, les réactions enzymatiques se poursuivront jusqu'à l'obtention du fluoroisocitrate. Mais à ce stade là, les chemins qui étaient jusqu'alors semblables vont diverger, puisqu'avec le fluoroisocitrate la poursuite du cycle de Krebs n'est plus possible et ce dernier se trouve ainsi bloqué. On peut donc noter que ce n'est pas le fluoroacétate, mais l'accumulation du fluoroisocitrate qui est responsable du dérèglement métabolique.

Cette assertion trouve sa vérification expérimentale dans l'observation du comportement des acides difluoro ou trifluoroacétique (CHF₂COOH, CF₃COOH), considérés comme non toxiques ; ainsi, paradoxalement, on peut noter que l'accumulation d'atomes de fluor, loin d'augmenter la toxicité peut rendre le produit inoffensif. Cette anomalie apparente est parfaitement compréhensible, si l'on admet que la toxicité de FAc est liée, non seulement à la stabilité de la liaison C — F, mais aussi à la petite taille de l'atome de fluor. Avec les acides difluoro ou trifluoroacétique, une des conditions est satisfaite (stabilité des liaisons C — F), mais la seconde ne l'est pas, puisque les déformations géométriques sont trop importantes pour tromper les processus biologiques. Parallèlement, on peut noter l'importance du groupe CF₃, dont on verra l'intérêt en chimie thérapeutique ultérieurement.

Sur cet exemple particulier, on peut donc mesurer l'importance de la présence d'un atome de fluor, importance que l'on peut ainsi résumer : *Les rayons de Van der Waals du fluor et de l'hydrogène étant assez voisins (1,35 et 1,20 Å), la substitution d'un hydrogène par un fluor*

ne change pas considérablement la géométrie de la molécule (le dérivé fluoré est normalement acheminé dans l'organisme), mais par contre modifie sensiblement la densité électronique, ce qui peut influencer ultérieurement les réactions enzymatiques.

Liés à la toxicité de FAc, deux problèmes particuliers peuvent être posés :

a. Est-il possible de concevoir que d'autres variétés de plantes autres que le *Dichapetalum Cymosum* soient capables de réaliser la synthèse *in vivo* de FAc ?

La réponse à cette question est positive puisque des détails de la biosynthèse de FAc ont été décrits par exemple par Preuss et ses collaborateurs (5) qui ont pu montrer que *Acacia Georginae* (Australie) (photo ci-dessous) peut produire FAc à partir de NaF. De même, Chang et ses collaborateurs (6) ont décelé la présence de FAc dans des feuilles de haricots verts, traités par FH.



Acacia georginae.

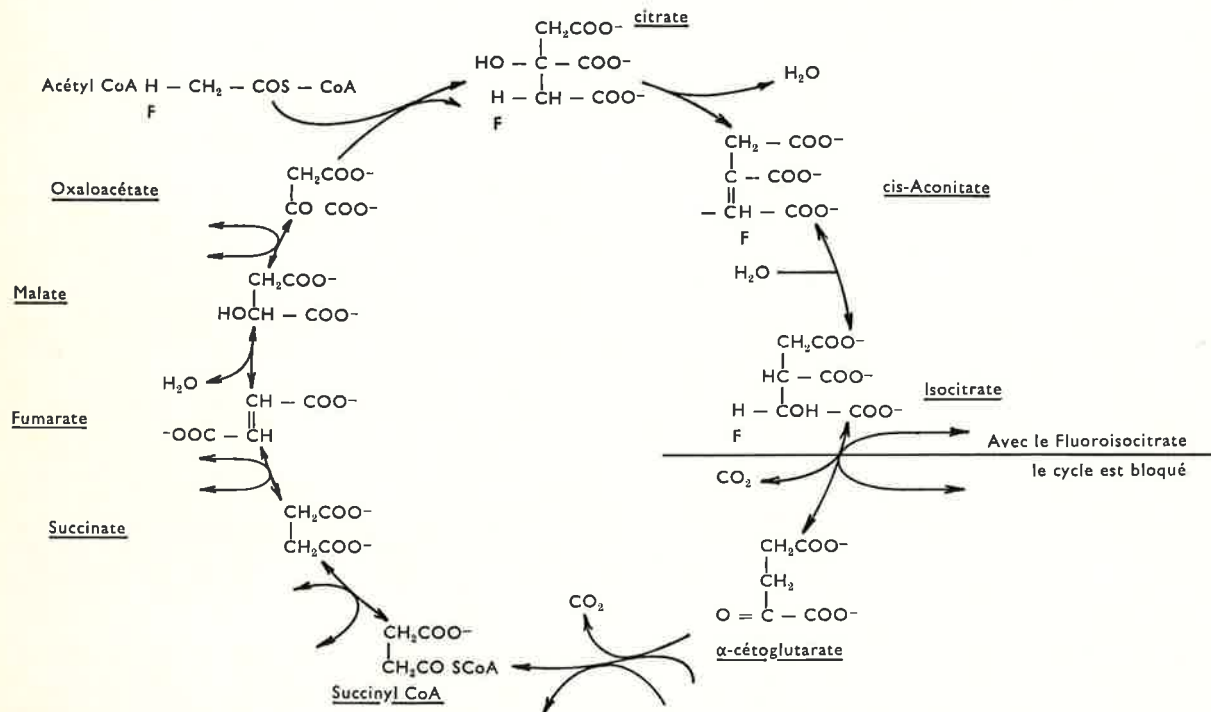


Schéma 1.

Blocage du cycle de Krebs par l'introduction d'un atome de fluor.

* FAD : flavine adénine dinucléotide oxydé ;
 NAD : nicotinamide adénine dinucléotide oxydé ;
 FADH₂ : flavine adénine dinucléotide réduit ;
 NADH₂ : nicotinamide adénine dinucléotide réduit ;

L'extrême toxicité de FAc soulève donc un problème important d'implantation d'usines traitant de produits fluorés.

b. Comment est-il possible d'imaginer que cette plante soit capable de synthétiser un agent hautement toxique sans être elle-même condamnée?

La réponse à cette question est difficile puisqu'elle implique une

III. Utilisation de la liaison C — F comme marqueur du métabolisme

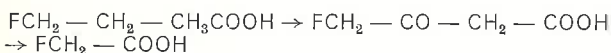
Une autre manière d'exprimer la proposition précédente est donc de dire que les systèmes biologiques sont incapables de métaboliser une liaison C — F du fait de son énergie importante. Cette généralisation nous paraît abusive puisque l'on connaît pour le moins quinze molécules différentes contenant la liaison C — F et parmi lesquelles se trouvent des dérivés aliphatiques, aromatiques et polycycliques qui peuvent être défluorés par des systèmes biologiques; citons, pour mémoire, le métoxyflurane (anesthésique fluoré), la fluoroacétalidine, la proline fluorée... transformés en partie par des enzymes divers (9, 10, 17).

Néanmoins, dans la mesure où la probabilité de défluoration est relativement faible, nous admettons ce qui est couramment postulé, que les systèmes biologiques sont incapables de briser la liaison C — F. On peut utiliser cette propriété pour déceler et préciser des voies de dégradation possibles et concevoir ainsi l'utilisation de la liaison C — F comme marqueur métabolique.

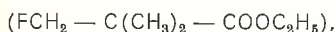
Deux exemples peuvent justifier ce type d'application :

III.1. Dégradation des acides gras fluorés

Les acides gras fluorés en ω de la forme $F(CH_2)_nCOOH$ isolés dans différentes variétés de plantes en Afrique du Sud, dans l'Ouest Africain, en Australie, au Brésil... présentent des différences notables de toxicité. Pattison, Saunders et Knopp (18, 19, 20, 21) ont pu montrer que si n est un nombre pair, le composé est inoffensif; par contre si n est impair, on est en présence de composés très toxiques et les animaux traités présentent des signes d'empoisonnement identique à ceux produits par l'acide monofluoroacétique. On peut donc admettre que les acides gras fluorés sont transformés au cours de processus biologiques, en acide monofluoroacétique, ce qui implique une oxydation en β du groupement carboxylique :



La non-toxicité du diméthyl- β - β -fluoro- α -butyrate



pour lequel l'oxydation en β du groupement carboxylique est impossible, est une confirmation de ce type de processus.

III.2. Dégradation de *m*-fluorotyrosine

Weissmann et ses collaborateurs ont constaté que les convulsions produites par la fluorotyrosine sont semblables à celles occasionnées par FAc; les tissus des souris traitées par la fluorotyrosine montrent une accumulation de citrate fluoré. Ainsi, des deux chemins réaction-

IV. Intérêt thérapeutique des dérivés organiques fluorés

Deux conceptions qui peuvent ainsi être résumées s'affrontent actuellement :

a. Le fluor *exalterait* les propriétés pharmacologiques de la molécule support, sans induire pour autant de nouvelles activités, ni introduire de toxicité particulière; il y aurait donc modification quantitative, mais non qualitative de l'activité thérapeutique. L'intérêt d'une telle approche apparaît évident et associerait, en tout état de cause, l'utilisation des dérivés organiques fluorés à une diminution des activités secondaires et à l'emploi de doses relativement réduites. Cette hypothèse de travail est liée à l'énergie très élevée de la liaison C — F, à l'importance du moment dipolaire de cette dernière, ainsi qu'à la petite taille de l'atome de fluor. Cette dernière particularité laisse à penser que la substitution d'un atome d'hydrogène par l'atome de fluor ne perturbe exagérément pas l'environnement des sites actifs des récepteurs biologiques. Les modifications apportées aux propriétés des molécules organiques peuvent alors être attribuées aux effets de l'atome de fluor sur les centres actifs de la molécule en question.

connaissance parfaite des différentes étapes du métabolisme végétal. Preuss et ses collaborateurs (7-8) ont pu pourtant récemment démontrer que l'*Acacia Georginae*, par exemple, pouvait « défluorer » FAc. A la lumière de ce double problème, nous pouvons donc nous rendre compte aisément de l'intérêt que peuvent susciter les travaux associés au fluoroacétate, lesquels soulèvent des questions d'ordre théorique et pratique de tout premier plan.

nels A et B (Schéma 2), la voie A est probablement prédominante puisqu'elle conduit à FAc.

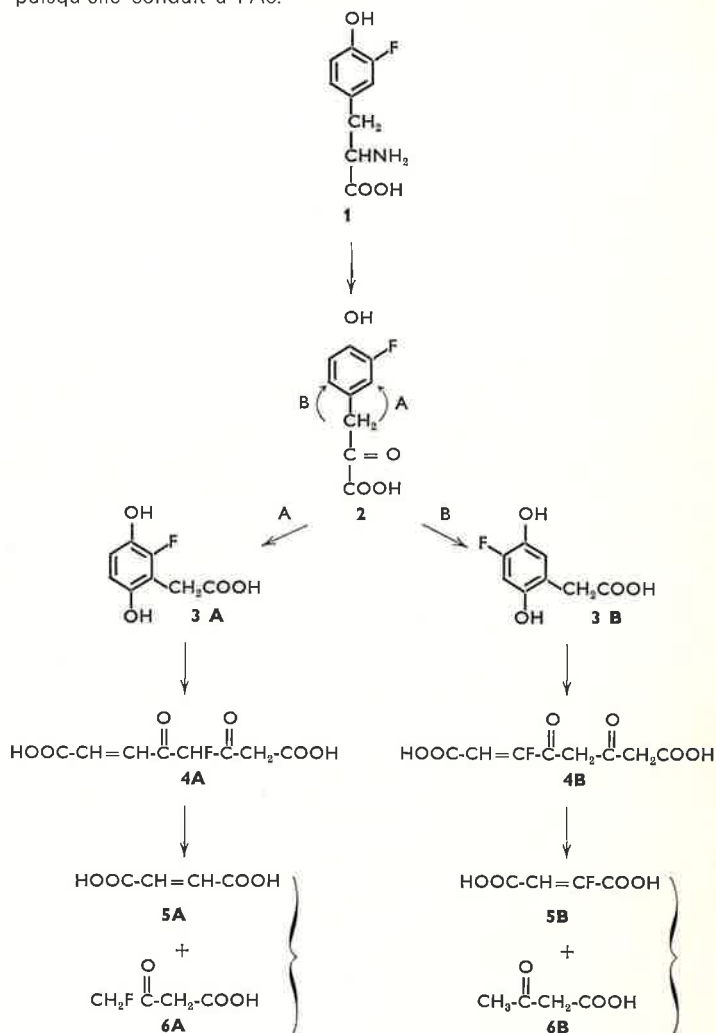


Schéma 2.

Voies de dégradation probables de la *m*-fluorotyrosine.

b. L'introduction d'un atome de fluor ou un groupement CF₃ dans une molécule organique n'entraînerait pas d'effet biologique spécifique ou unique. En pratique, cet effet peut être *différent* du composé parent ou *similaire* (l'activité peut être plus faible, plus grande ou égale du composé parent).

Bien que ces deux conceptions, concernant l'emploi des dérivés organiques fluorés soient contradictoires, un fait existe néanmoins qui demeure indéniable : *l'utilisation de ces dérivés en chimie thérapeutique est de plus en plus fréquente.*

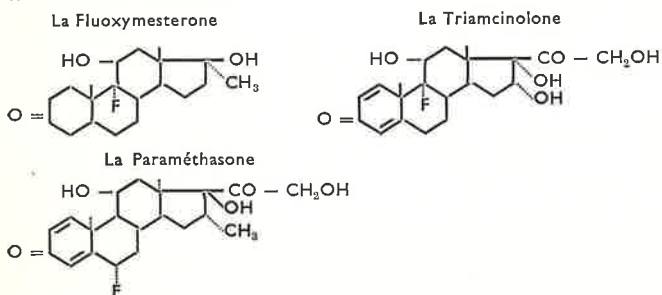
Par ailleurs, la plupart des composés fluorés employés en thérapeutique sont tels que tout se passe comme si le fluor exaltait effectivement les propriétés pharmacologiques de la molécule support.

De plus, compte tenu du *prolongement* de l'activité, on pourrait, à la limite, concevoir que le fluor diminue les risques thérapeutiques, puisque les doses administrées sont réduites et les activités secondaires

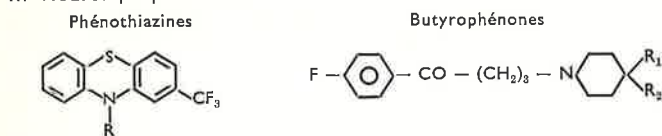
atténuées. Le fluor potentialise en quelque sorte l'activité de la molécule dans laquelle il est engagé. Insistons sur le fait qu'il ne s'agit pas d'une extrapolation, mais d'une constatation à partir de molécules réellement utilisées.

Étant donné le très grand nombre de dérivés organiques fluorés synthésés du point de vue biologique, voire introduits en thérapeutique, nous ne pouvons, dans le cadre de cet article, qu'envisager les classes pharmacodynamiques les plus importantes. Auparavant, il nous paraît essentiel d'indiquer compte tenu des différentes publications parues ces dernières années que l'introduction du fluor dans une molécule organique, dans un but thérapeutique, se fait en général selon trois processus : introduction du fluor sur un cycle aromatique ou hétéro-aromatique ; introduction d'un groupement trifluorométhyle (CF_3) ; introduction d'un atome de fluor sur une chaîne aliphatique d'une molécule potentiellement active.

I. Anti-inflammatoires.



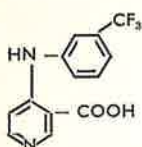
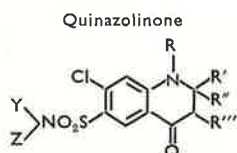
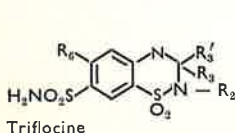
II. Neuroleptiques.



		R ₁	R ₂
— Triflupromazine :			
R = —(CH ₂) ₃ —N(CH ₃) ₂		Halopéridol Tripéridol	OH OH —C ₆ H ₄ —Cl (p) —C ₆ H ₄ —CF ₃ (m)
— Triflupérazine :			
— N(CH ₃) ₂ —		Benpéridol Frénactil	H —NH—C ₆ H ₄ —
— Fluphénazine :			
— N(CH ₂) ₂ —CH ₂ —CH ₂ OH		Pipampérone Dippéron	CO—NH ₂ —N(CH ₂) ₂ —

III. Agents diurétiques.

Les dérivés de la Benzothiadiazine



IV. Divers.

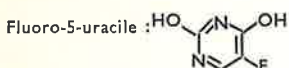
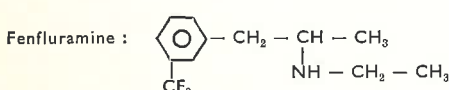


Schéma 3.

L'actualité chimique - Mars 1976

Outre le fluoro-5-uracyle, antimétabolite actif sur les tumeurs solides, mais peu efficace contre les leucémies, on peut citer trois classes importantes dans lesquelles le fluor joue un rôle essentiel : les corticoïdes, les neuroleptiques, les diurétiques, (Schéma 3).

IV.1. Les corticoïdes

La découverte des propriétés anti-inflammatoires des corticoïdes a eu un très large retentissement en thérapeutique. Cependant, les propriétés anti-inflammatoires des corticostéroïdes naturels, comme la cortisone et l'hydrocortisone s'accompagnent de propriétés hydrominérales ; il y a, en effet, rétention du sodium et par voie de conséquence rétention d'eau, ce qui conduit à la formation d'œdème. Parallèlement, il y a fuite du potassium, ce qui peut entraîner des troubles cardiaques (23).

Les fluoro-corticoïdes les plus connus comme la triamcinolone, la paraméthasone ou la dexaméthasone... sont des anti-inflammatoires qui, en général, ne conduisent pas à la formation d'œdème. Ces composés mettent l'accent sur les positions intéressantes comme 6 α et 9 α que doit occuper le fluor dans ce type de molécule ; en effet, certaines positions sont sans action, d'autres sont défavorables à l'activité. Cet aspect soulève à nouveau la question fondamentale des relations qui existent entre la structure des composés et leur activité. Malheureusement, à ce niveau les résultats sont encore trop fragmentaires en pharmacodynamique pour pouvoir être exploités (cf. conclusion).

Quoi qu'il en soit dans ces cas précis, on peut dire que le fluor a un effet potentialisateur très net des différentes activités. Il n'en est pas de même si l'on introduit deux atomes de fluor (en 6 α et en 9 α), et il est surprenant de constater qu'une double substitution fluorée n'améliore pas l'activité thérapeutique de ces composés (24).

Il nous faut mentionner en outre dans la série des stéroïdes, les androgènes qui offrent une double potentialité pharmacologique, puisqu'ils sont liés à des propriétés hormonales masculinisantes et des propriétés anabolisantes protidiques. L'introduction du fluor en 9 α a pour effet d'exalter ces deux propriétés. On obtient donc une molécule non spécifique et à très haute activité (la fluoxymestérone ou halotestin).

IV.2. Les neuroleptiques

Les neuroleptiques ont pour but de réduire dans une certaine mesure les troubles psychotiques aigus ou chroniques. Deux classes importantes de neuroleptiques attirent l'attention par leur richesse d'action et par le nombre important de leurs dérivés : il s'agit des phénothiazines et des butyrophénones.

Phénothiazines : Citons la triflupromazine, la triflupérazine, la fluphénazine qui possèdent un CF_3 greffé en 2 sur le noyau phénothiazine. Il est intéressant de noter que la fluphénazine par exemple est de 3 à 10 fois plus active que la chlorpromazine prise comme référence et ceci pour une toxicité égale (25).

Il est aussi significatif de constater que le groupement trifluorométhyle est toujours en position 2 sur le noyau et que l'effet tranquilisant diminue très rapidement lorsque la substitution se situe en 3 ou en 4. Il est tout aussi intéressant de noter que toutes les molécules utilisées en thérapeutique comme neuroleptiques dans la série des phénothiazines ont une chaîne alkylaminée à 3 atomes de carbone. Lorsque la chaîne ne possède plus que deux atomes de carbone, les propriétés neuroleptiques deviennent très discrètes. Nous touchons, du doigt, là aussi, ce problème fondamental structure-activité.

Butyrophénones : Ce sont également des neuroleptiques majeurs utilisés dans les états d'excitation psychotique : délires, manies, hallucinations. Nous pouvons, de même, noter que tous ces composés possèdent un atome de fluor greffé en para sur le noyau benzénique.

IV.3. Diurétiques fluorés

Ce sont essentiellement des dérivés de la benzothiadiazine de la quinazolinone et l'on retrouve encore le groupement trifluorométhyle. L'action diurétique des dérivés fluorés est plus élevée que celle des dérivés chlorés correspondants. Notons que ces molécules dérivées de la benzothiadiazine sont employées essentiellement dans les cas d'œdèmes et d'hypertension, et pour éviter tout incident, on les associe à du chlorure de potassium (pour compenser la fuite du potassium).

* * *

En conclusion, il nous paraît important de mettre l'accent sur un certain nombre de points, fondés essentiellement sur des données empiriques. a. Les dérivés organiques fluorés, bien que délicats à synthétiser, ont, semble-t-il, comme nous avons pu le constater à l'examen des molécules citées, un intérêt thérapeutique non négligeable. L'influence de l'atome de fluor ou du groupement trifluorométhyle

est encore très discutée, mais il est indéniable que dans de très nombreux cas ils exaltent les propriétés pharmacologiques de la molécule support, sans pour autant induire de nouvelles activités, ni apporter de toxicité particulière. En tout état de cause, la présence d'un ou plusieurs atomes de fluor n'est pas liée nécessairement, comme il est communément admis selon des préjugés bien ancrés, à une toxicité très élevée des composés envisagés.

Bien mieux, on peut considérer le fluor comme un potentialisateur des différentes activités et dans une certaine mesure, il peut diminuer les risques thérapeutiques puisque les doses administrées sont moins importantes.

b. Certains dérivés fluorés sont considérés, à juste titre, comme des antimétabolites et leur emploi, dans cette direction, a été l'une des premières voies de recherche. Dans ces conditions, ils peuvent être utilisés comme marqueur du métabolisme ou comme dérivé thérapeutique de première importance comme le fluoro-5-uracyle, actif sur les tumeurs solides ou la fluoro-3-tyrosine employée (en Allemagne) pour lutter contre l'hyperthyroïdie.

c. Les raisons structurales justifiant ces deux types d'action, à savoir les relations entre l'activité biologique et la structure ou encore les interactions entre les récepteurs biologiques que sont les enzymes par exemple et la structure des composés pharmacologiques, demeurent à nos yeux le problème fondamental, en tant qu'il implique une connaissance du récepteur, de la conformation des dérivés pharmacologiques et de l'influence du milieu environnant sur ces deux « éléments ».

Les problèmes liés à la pharmacologie étant plus complexes que ceux associés à la biologie, dans la mesure où les interactions impliquées sont celles qui concernent la cellule et les substances extérieures. Il faut bien admettre, sans tomber dans un pessimisme outrancier que les résultats qui abondent pourtant dans la littérature et concernant une approche de ce problème à facettes multiples, sont à l'état trop embryonnaire pour être exploités convenablement.

En nous référant à Pullman, on peut dire que ce problème est à quatre faces et le dessin ci-dessous (figure 1) donne une représentation imagée qui illustre l'état d'avancement de l'expérimentation et de la théorie.

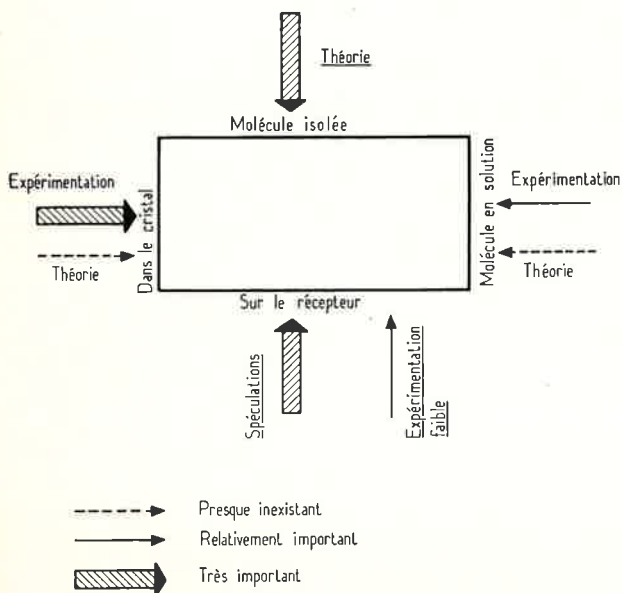


Figure 1. Progression dans l'état d'avancement des travaux.

Avertissement

Le champ d'application en biochimie et en pharmacologie du fluor est infiniment plus vaste que celui esquissé dans cet article. Volontairement, et pour ne pas alourdir ce dernier, nous avons passé sous silence des problèmes de première importance, tels que par exemple : la synthèse des amino-acides et des protéines fluorées *, ainsi que

* On retrouve là-aussi le principe essentiel énoncé précédemment ; la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de fluor entraîne de très légères modifications de dimension de la molécule parent, de sorte que les amino-acides fluorés et non fluorés correspondants sont presque isostériques ; par contre, l'introduction de l'atome de fluor modifie considérablement la valeur des pK.

Ainsi au niveau des interactions avec le récepteur, ce ne sont pas les modèles qui font défaut ; on peut en citer trois qui nous paraissent les plus significatifs :

a. Le cas particulier de l'inhibition est schématisé ci-dessous (figure 2) ; on voit que la combinaison de l'inhibiteur (fluoré, par exemple) avec le site qui lui est propre, entraîne un changement de conformation de la protéine et une déformation du site actif, interdisant l'interaction entre le site actif et le substrat.

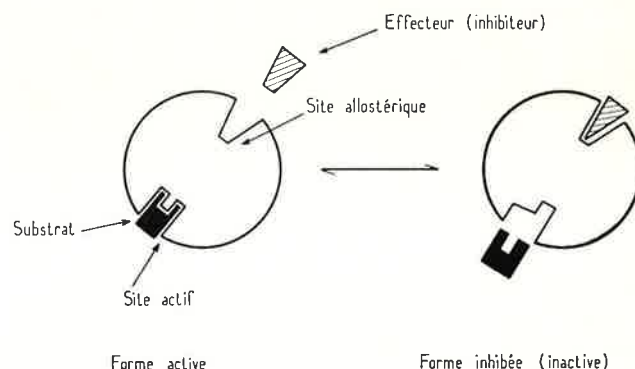
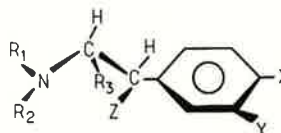


Figure 2.

b. Selon de très nombreux auteurs, les propriétés pharmacologiques diverses proviennent probablement de l'existence dans la molécule d'un centre lipophile (phényle, hétérocycle...), d'un centre hydrophile (atome d'azote, par exemple), d'un centre dipolaire (C-Z) et d'un squelette hydrocarboné au nombre d'atomes de carbone bien déterminés ; dans notre cas particulier, si Z = F, l'augmentation considérable du moment dipolaire affectera les propriétés de la molécule.



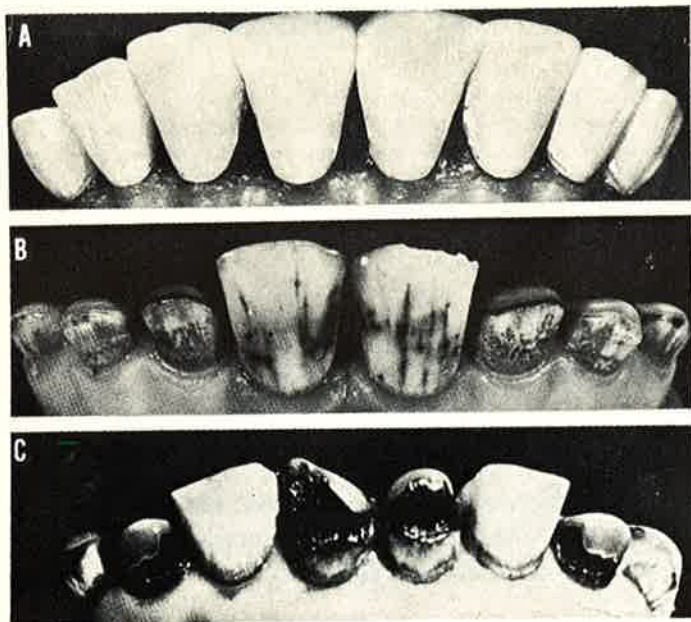
c. Plus récemment, Pullman et ses coll. ont essayé de résoudre en partie ces problèmes en utilisant la mécanique quantique et plus particulièrement la méthode PCIO, mise au point dans leur laboratoire.

En s'intéressant à des molécules actives et très connues, comme par exemple le GABA ou des dérivés de la famille de l'adrénaline, ils ont pu proposer un modèle dans lequel étaient décrits la molécule et sa conformation ainsi que l'environnement de cette dernière par des molécules d'eau liées.

Bien que la connaissance parfaite de ces données soit une contribution à ce type de problème structure-activité, il nous paraît plus honnête d'affirmer que la pharmacologie opère à l'heure actuelle et malheureusement pour de très nombreuses années, essentiellement par analogies. En effet, si la structure de la molécule isolée ou enveloppée d'un certain nombre de molécules d'eau peut être décrite par un modèle satisfaisant, il n'en est pas de même de la description des interactions biologiques. Opérer par analogie, cela revient à admettre une multitude d'essais et une probabilité de succès relativement faible. Cela implique aussi dans le problème qui nous intéresse une comparaison systématique entre les molécules fluorées et les composés parents. Cette comparaison laisse apparaître des propriétés très particulières citées précédemment et liées à la présence d'un ou de plusieurs atomes de fluor. Ces dernières sont dues essentiellement à une ou plusieurs caractéristiques de l'atome de fluor et de la liaison C — F, c'est-à-dire : petitesse de l'atome de fluor, stabilité de la liaison C — F, électronégativité très importante du fluor, solubilité particulière des dérivés fluorés.

l'utilisation des dérivés perfluorés comme transporteurs d'oxygène ; les amino-acides fluorés peuvent directement influencer les processus de synthèse des protéines et causer indirectement des anomalies dans la différenciation des cellules et dans leur développement.

A une époque où la pharmacologie est, à juste titre, — et sur bien des plans, si discutée — nous ne prétendons pas affirmer que le fluor est doué de toutes les vertus. Nous estimons simplement qu'il a son rôle à jouer, à condition toutefois que les tests pharmacologiques soient faits très sérieusement, indépendamment de toute considération commerciale.



Incisives de bovins. A : Normales. B : Après ingestion continue d'un excès de fluorure. C : Après ingestion intermittente d'un excès de fluorure.

Bibliographie

- (1) W. C. Holland, R. L. Klein and A. H. Briggs, *Introduction to Molecular Pharmacology*, The Macmillan Co., New York, N.Y., 1964, p. 21.
- (2) J. H. Simons, *Fluorine Chemistry*, vol. 1, J. H. Simons Ed., Academic Press, New York, N.Y., 1950, p. 402.

- (3) J. S. C. Marais, *J. Vet. Sci. Anim. Ind.*, 1944, 20, 67.
- (4) R. A. Peters, *Proc. Roy. Soc.*, 1952, Série B, 139, 143.
- (5) P. Preuss, R. Birkhahn et E. D. Bergmann, *Isr. J. Bot.*, 1970, 19, 609.
- (6) J. Y.-O. Cheng, M.-H. Yu, G. W. Miller et G. W. Welkie, *Environ. Sci. Technol.*, 1968, 2, 367.
- (7) P. Preuss, A. G. Lemmens et L. H. Weinstein, *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 1968, 24, 25.
- (8) P. Preuss et L. H. Weinstein, *Contrib. Thompson Inst.*, 1969, 24, 151.
- (9) P. Goldman, *J. Biol. Chem.*, 1965, 240, 3434.
- (10) P. Goldman et G. W. A. Milne, *J. Biol. Chem.*, 1966, 241, 5557.
- (11) R. F. Miller et P. H. Phillips, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 1955, 89, 411.
- (12) E. M. Gal., P. A. Drewes et N. F. Taylor, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1961, 93, 1.
- (13) R. A. Van Dyke et M. B. Chenoweth, *Anesthesiology*, 1965, 26, 348.
- (14) R. A. Van Dyke, M. B. Chenoweth et A. V. Poznak, *Biochem. Pharmacol.*, 1964, 13, 1239.
- (15) J. W. Daly, G. Guroff, S. Udenfriend et B. Witkop, *Biochem. Pharmacol.*, 1968, 17, 31.
- (16) S. Kauffman, W. F. Bridgers, F. Eisenberg et S. Friedman, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1962, 9, 497.
- (17) R. F. Diegelmann, O. Ondrejickova et E. Katz, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1969, 131, 276.
- (18) F. L. M. Pattison, *Toxic Aliphatic Fluorine Compounds*, Elsevier Pub. Co., Amsterdam, 1959, p. 182-186.
- (19) F. Knoop., *Beitr. Chem. Physiol. Pathol.*, 1904, 6, 150.
- (20) B. C. Saunders, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1279.
- (21) B. C. Saunders, *Some Aspects of the Chemistry and Toxic Action of Organic Compounds containing Phosphorus and Fluorine*. London : Cambridge University Press, 1957.
- (22) A. Weissman et B. K. Koe, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 1967, 155, 135.
- (23) R. C. Moreau, *Actualités pharmaceutiques*, 1965, 39, 119.
- (24) L. Velluz, *Médicaments organiques de synthèse* publié sous la direction de L. Velluz, Volume III, Masson, 1970.
- (25) J. J. Piala, J. P. High, G. L. Hassert, J. C. Burke et B. N. Craver, *J. Pharmacol. Exptl. Thé.*, 1959, 127, 155.

Méthodes et techniques

Thermochimie des équilibres en solution Étude calorimétrique des constantes de stabilité des complexes

II. Domaine d'application

par Paul Cléchet

(Laboratoire de chimie, École Centrale de Lyon, B.P. 17,
69130 Écully)

et Henri Tachoire

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

Dans l'article précédent, nous avons décrit brièvement un ensemble de méthodes calorimétriques permettant, dans certains cas, une mesure directe et simultanée des constantes d'équilibre et des enthalpies de formation de complexes. L'un des avantages de ces méthodes sur d'autres, plus classiques, est lié à cette possibilité de détermination simultanée.

Cependant, les difficultés rencontrées sur le plan de la mise en œuvre technique, sur celui de l'exploitation mathématique des résultats expérimentaux, font que le domaine d'application de ces méthodes n'est pas illimité.

Le but de ce développement est de donner quelques précisions sur ce domaine d'application.

Dans l'exposé précédent, on a montré que, pour un modèle de solution donné (nombre et nature des complexes i formés à partir de deux réactifs A et B, par exemple), il est possible d'établir des relations entre les concentrations analytiques (totales) $[A]_t$ et $[B]_t$, les constantes d'équilibre K_i , les accroissements d'enthalpie ΔH_i et la quantité mesurée expérimentalement (Q ou $\frac{dQ}{dt}$). Le choix de N conditions expérimentales différentes fournit un ensemble de N équations dont la résolution permet d'évaluer K_i et ΔH_i .

Il est clair que ce calcul est d'autant moins fragile (c'est-à-dire moins dépendant des erreurs commises sur $[A]_t$, $[B]_t$ et Q) que le traitement concerne des équations plus indépendantes les unes des autres sur le plan mathématique.

Le problème est donc de définir les conditions expérimentales correspondantes. Pour un modèle chimique donné *, ces conditions étant connues, on pourra estimer la fiabilité des résultats obtenus à l'aide d'un appareillage déterminé (qui fait donc intervenir certaines erreurs dans la mesure de Q , $[A]_t$ ou $[B]_t$). D'une façon équivalente, on pourra apprécier les gammes de constante d'équilibre et d'enthalpie de formation accessibles par cet appareillage.

Cette démarche étant générale, on peut se demander si la technique calorimétrique pose des problèmes spécifiques, plus exactement, si elle présente des différences fondamentales par rapport aux autres techniques, la potentiométrie par exemple.

Tout dispositif calorimétrique conçu pour l'étude des complexes en solution possède deux caractéristiques essentielles.

a. sa réponse est linéaire : la quantité de chaleur Q mesurée est proportionnelle à la quantité n_i de complexe formée. Un tel dispositif

* Défini par la valeur numérique des grandeurs K_i et ΔH_i .

est donc, a priori, moins adapté à la mesure de faibles quantités qu'un ensemble potentiométrique dont la réponse est logarithmique ;
b. sa réponse est liée à la quantité n_i de complexe formée alors qu'une électrode « répond » à l'activité des espèces libres.
 Ces différences ont des conséquences importantes sur les domaines d'application respectifs de ces deux techniques.

1. La réponse calorimétrique est linéaire.

Dans la plupart des cas, il est impossible de *doser* de faibles quantités de complexe. La sensibilité du système détecteur impose des limites, réduites cependant dans le cas de la microcalorimétrie. La valeur limite inférieure des constantes de stabilité qu'on peut espérer atteindre dépend donc de l'appareillage, de l'enthalpie de formation des complexes concernés et de la valeur maximale des excès de réactifs utilisables (limite imposée par la solubilité des espèces ou par l'écart à l'idéalité qu'on juge acceptable).

2. La réponse calorimétrique est directement liée à la quantité de complexe formée.

La technique calorimétrique ne permet donc pas, a priori, de décrire des complexes de très grande stabilité. Dans ce cas, nous le verrons plus loin, les relations traduisant des conditions expérimentales initiales très différentes fournissent des équations « voisines », donc un système mathématiquement « mal conditionné » qui conduit à des résultats peu fiables. La potentiométrie, au contraire, est une technique adaptée à la mesure des constantes d'équilibre de valeur élevée : la concentration des espèces non complexées est déterminée avec une très grande sensibilité grâce au caractère logarithmique de la réponse du détecteur.

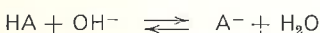
Ces caractéristiques de la méthode calorimétrique sont également celles de la spectroscopie dans l'ultra-violet ou le visible et de la résonance magnétique nucléaire. Cela explique que tous ces problèmes de fragilité des calculs, de gammes de constantes accessibles ont été essentiellement étudiés par des spectroscopistes, principalement par ceux qui, s'intéressant aux complexes moléculaires, ne disposent pas de méthodes de dosage faisant intervenir la réponse logarithmique d'un instrument.

Dans tous les cas, spectroscopie ou calorimétrie, la gamme de constantes accessibles par l'expérience de façon directe est donc bornée vers le haut et vers le bas, que les complexes soient métalliques, protonés ou moléculaires (transferts de charge, liaisons hydrogène, ...). Il est indispensable d'avoir conscience de cette limitation afin de ne pas chercher à déterminer, calorimétriquement, des constantes trop fortes ou trop faibles. Très rapidement, en dehors de la *gamme permise*, les résultats perdent le plus souvent toute signification... sans que cela apparaisse dans la suite des calculs (surtout s'ils sont faits de façon automatique). Pour éviter ces dangers, il est donc indispensable de procéder à une estimation des erreurs.

Cette limitation du domaine d'application est-elle vraiment très défavorable à la technique calorimétrique ? Pour répondre à cette question, il est nécessaire de distinguer complexes métalliques ou protonés et complexes moléculaires.

La plupart des complexes métalliques ou protonés possèdent des constantes de stabilité très faibles ou très fortes, souvent situées en dehors de la *gamme permise*. La mesure calorimétrique de ces constantes est cependant possible en faisant intervenir un équilibre dont la constante globale possède une valeur convenable (équilibre de déplacement, par exemple).

Ainsi, pour obtenir la constante de dissociation (K_A) d'un acide faible HA, on mettra en œuvre la réaction



(dont la constante K est égale au rapport K_A/K_w) et non la réaction directe de formation de la molécule HA).

Les complexes moléculaires ne se prêtent pas à de telles manipulations et les limites d'utilisation de la méthode calorimétrique sont alors celles qu'impose la gamme de constantes accessible. Par chance, la plupart de ces complexes possèdent des constantes de valeur moyenne comprise entre 1 et 1 000, c'est-à-dire accessibles par les « méthodes linéaires ». Cela est d'autant plus intéressant que les méthodes potentiométriques ne sont, dans ce cas, d'aucune utilité.

En définitive, quel que soit le type de complexe étudié, les limitations de la technique calorimétrique ne constituent pas un très grave inconvénient. Cependant, on ne peut se contenter de ces considérations qualitatives ; il faut parvenir à une appréciation quantitative du domaine d'application. A côté des facteurs déjà cités, valeurs numériques des constantes d'équilibre K_i et des accroissements d'enthalpie ΔH_i , erreurs expérimentales, il intervient en effet d'autres grandeurs comme l'étendue de la gamme de concentration utilisée et le modèle de solution adopté (complexes AB, AB₂, ...). Tous ces paramètres sont étroitement liés et leur influence réciproque difficile à évaluer.

Pour éclaircir ce problème de la stabilité mathématique d'un modèle, il est nécessaire de s'intéresser d'abord au cas le plus simple, celui de la formation d'un seul complexe. Les conclusions obtenues permettront de prévoir, de façon qualitative, le comportement de modèles plus élaborés. Rien n'empêche d'ailleurs de généraliser ultérieurement l'application des développements suivants.

Reprenons (mémoire précédent) l'expression qui lie les grandeurs K et ΔH du complexe unique AB aux variables $[A]_i$, $[B]_i$ et Q . Cette expression a été largement exploitée (1 à 5) de façon graphique (2, 4) ou par le calcul (1, 6, 7).

$$\frac{1}{K} = \frac{Q}{V \cdot \Delta H} + \frac{[A]_i [B]_i V \cdot \Delta H}{Q} - ([A]_i + [B]_i) \quad (a)$$

Des expressions plus simples, dérivées de (a), sont utilisées par les spectroscopistes, les conditions opératoires qu'ils utilisent permettant souvent de négliger la concentration totale de l'un des réactifs. Cela conduit, en ultra-violet ou visible, aux équations de Benesi et Hildebrand (8) ou de Scott (9) et, en résonance magnétique nucléaire, aux équations de Foster (10) ou de Hanna et Ashbaugh (11). Ces équations peuvent être traitées graphiquement, de façon simple, grâce à la linéarisation entraînée par les conditions particulières de concentration.

A ce sujet, on peut signaler que des études comparatives conduites par les équipes de Taft en résonance magnétique nucléaire, Schleyer en spectroscopie infra-rouge et Arnett en calorimétrie (3, 12) ont prouvé la cohérence des différentes méthodes d'investigation.

L'étude de la stabilité mathématique d'un système d'équations du type (a) (équations correspondant à des conditions opératoires différentes) se trouve facilitée par l'introduction de la fraction complexée α de l'un des réactifs, A par exemple. Comme

$$\alpha = \frac{[AB]}{[A]_i},$$

et

$$Q = [AB]V \cdot \Delta H \quad [AB] = K[A][B],$$

on peut obtenir l'expression normalisée

$$\alpha = \frac{K[B]}{1 + K[B]} \quad (b)$$

Sur le graphe représentant α en fonction de $[B]$, figure 1, chaque condition expérimentale particulière, c'est-à-dire chaque équation du système à résoudre, est représentée par un point. Ces équations sont d'autant plus indépendantes et conduisent donc à un résultat d'autant plus fiable que les points expérimentaux sont plus « étalés » sur la courbe. Les exigences que doivent satisfaire les conditions expérimentales pour conduire à une bonne estimation de K et ΔH apparaissent sans ambiguïté sur le graphe.

Deux régions sont a priori dangereuses à exploiter, celles qui correspondent à des valeurs très faibles ou très fortes de la fraction complexée α ($\alpha < 0,1$ et $\alpha > 0,9$). Dans les deux cas, les portions de graphe sont pratiquement linéaires ($\alpha \sim K[B]$, $\alpha \sim 1$) et les équations représentant des conditions expérimentales différentes sont donc équivalentes.

La région intermédiaire ($0,1 < \alpha < 0,9$) possède une courbure prononcée, c'est la partie la plus intéressante à exploiter car cette courbure résulte de la présence du terme $K[B]$ au numérateur de l'expression (b).

La fiabilité du calcul est ainsi liée à l'étalement des points expérimentaux sur le graphe, donc à l'étendue du domaine de variation de α et $[B]$ dans la série de mesures exploitées.

Considérons successivement chacune de ces variables.

1. Pour la fraction complexée α , le problème est simple car son domaine de variation est naturellement borné par les valeurs 0 et 1.

Les conditions expérimentales doivent être choisies de façon que la fraction complexée de B (ou A) varie le plus largement possible dans cet intervalle. L'importance de cette exigence, entrevue par Person (13), n'a pas échappée ni à Deranleau (14) ni à Tamres (15) pour les méthodes spectroscopiques.

L'obtention d'une gamme de variation très large pour α est-elle toujours possible ?

Considérons le diagramme de Tyrrell (25) déjà évoqué dans l'article précédent. Ce diagramme représente les variations de la quantité $\alpha = Q/n_{A_i} \cdot \Delta H$ en fonction du rapport $[B]_i/[A]_i$; c'est donc, dans le

cas de l'addition continue d'un réactif B à une quantité déterminée de A, une excellente image du déroulement de la manipulation (analyse thermométrique). On constate que si la constante K diminue, les graphes sont de plus en plus « plats » (figure 2). Cela correspond, dans le diagramme de la figure 1, à un étalement de plus en plus grand des ordonnées vers la droite. Au fur et à mesure que la constante d'équilibre K diminue, il faut un excès de réactif B de plus en plus grand

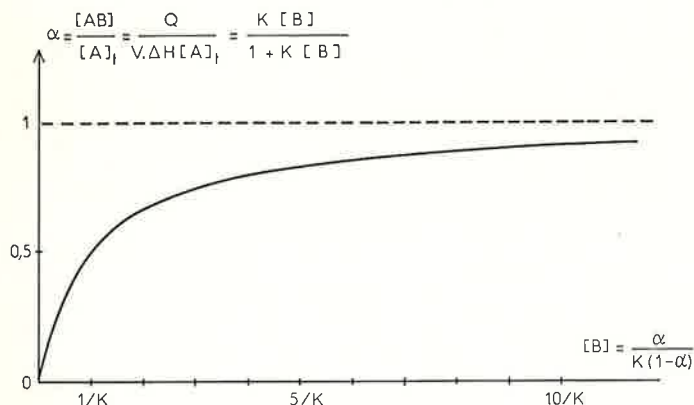


Figure 1.

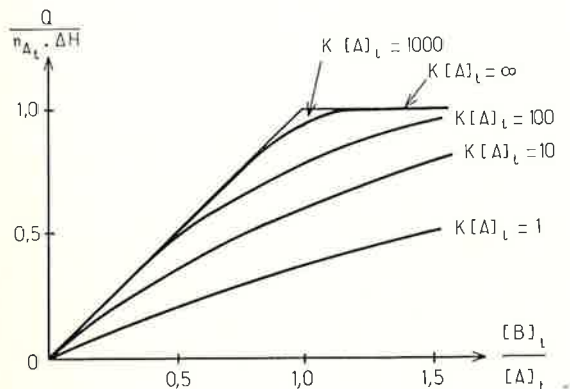


Figure 2.

Influence de la constante d'équilibre sur l'allure des thermogrammes. (Diagramme adapté de l'ouvrage de Tyrrell et Beezer) (25).

Tableau 1.

K \ alpha	0,01	0,05	0,10	0,20	0,30	0,50	0,70	0,90
10 ⁻²	1 + $\frac{[A]_t}{100}$	5 + $\frac{[A]_t}{20}$	11 + $\frac{[A]_t}{10}$	25 + $\frac{[A]_t}{5}$	43 + 0,3[A] _t	100 + 0,5[A] _t	230 + 0,7[A] _t	900 + 0,9[A] _t
10 ⁻¹	0,1 + $\frac{[A]_t}{100}$	0,5 + $\frac{[A]_t}{20}$	1,1 + $\frac{[A]_t}{10}$	2,5 + $\frac{[A]_t}{5}$	4,3 + 0,3[A] _t	10 + 0,5[A] _t	23 + 0,7[A] _t	90 + 0,9[A] _t
5 · 10 ⁻¹	0,02 + $\frac{[A]_t}{100}$	0,1 + $\frac{[A]_t}{20}$	0,22 + $\frac{[A]_t}{10}$	0,5 + $\frac{[A]_t}{5}$	0,86 + 0,3[A] _t	2 + 0,5[A] _t	4,7 + 0,7[A] _t	18 + 0,9[A] _t
1	0,01 + $\frac{[A]_t}{100}$	0,05 + $\frac{[A]_t}{20}$	0,11 + $\frac{[A]_t}{10}$	0,25 + $\frac{[A]_t}{5}$	0,43 + 0,3[A] _t	1 + 0,5[A] _t	2,3 + 0,7[A] _t	9 + 0,9[A] _t
10	10 ⁻³ + $\frac{[A]_t}{100}$	5 · 10 ⁻³ + $\frac{[A]_t}{20}$	1,1 · 10 ⁻² + $\frac{[A]_t}{10}$	2,5 · 10 ⁻² + $\frac{[A]_t}{5}$	4,3 · 10 ⁻² + 0,3[A] _t	10 ⁻¹ + 0,5[A] _t	0,23 + 0,7[A] _t	0,9 + 0,9[A] _t
10 ²	10 ⁻⁴ + $\frac{[A]_t}{100}$	5 · 10 ⁻⁴ + $\frac{[A]_t}{20}$	1,1 · 10 ⁻³ + $\frac{[A]_t}{10}$	2,5 · 10 ⁻³ + $\frac{[A]_t}{5}$	4,3 · 10 ⁻³ + 0,3[A] _t	10 ⁻² + 0,5[A] _t	2,3 · 10 ⁻² + 0,7[A] _t	9 · 10 ⁻² + 0,9[A] _t
10 ³	10 ⁻⁵ + $\frac{[A]_t}{100}$	5 · 10 ⁻⁵ + $\frac{[A]_t}{20}$	1,1 · 10 ⁻⁴ + $\frac{[A]_t}{10}$	2,5 · 10 ⁻⁴ + $\frac{[A]_t}{5}$	4,3 · 10 ⁻⁴ + 0,3[A] _t	10 ⁻³ + 0,5[A] _t	2,3 · 10 ⁻³ + 0,7[A] _t	9 · 10 ⁻³ + 0,9[A] _t
10 ⁴	10 ⁻⁶ + $\frac{[A]_t}{100}$	5 · 10 ⁻⁶ + $\frac{[A]_t}{20}$	1,1 · 10 ⁻⁵ + $\frac{[A]_t}{10}$	2,5 · 10 ⁻⁵ + $\frac{[A]_t}{5}$	4,3 · 10 ⁻⁵ + 0,3[A] _t	10 ⁻⁴ + 0,5[A] _t	2,3 · 10 ⁻⁴ + 0,7[A] _t	9 · 10 ⁻⁴ + 0,9[A] _t

pour que alpha atteigne des valeurs suffisantes. La valeur de [B]_t ne pouvant excéder une certaine limite, liée soit à la solubilité de l'espèce B soit à l'importance de l'écart à l'idéalité que présente la solution lorsque la concentration des espèces croît, on voit que le domaine de variation possible de la fraction alpha diminue au fur et à mesure que K diminue. C'est ce qu'illustre le tableau 1. Ce tableau donne les valeurs de [B]_t correspondant à des valeurs données de alpha, cela pour des valeurs de K comprises entre 10⁻² et 10⁴ (les concentrations utilisées sont les molarités). Les valeurs numériques de [B]_t sont déduites de l'expression

$$[B]_t = [B] + [AB] = \frac{\alpha}{K(1-\alpha)} + \alpha[A]_t$$

On voit que, pour une concentration maximale admissible de B égale à une mole par litre, alpha ne peut en aucun cas dépasser 0,1 lorsque K est voisin de 0,1, 0,3 lorsque K atteint 0,5.

Pour de faibles valeurs de la constante K, les limites de la méthode apparaissent donc liées à la trop faible étendue du domaine de variation de alpha. Quelle que soit la qualité de l'appareillage utilisé, il est peu sage de vouloir déterminer des constantes inférieures à 0,5 ou 1.

Dans ce domaine des complexes de faible stabilité, il apparaît d'ailleurs une autre difficulté : une faible valeur de l'accroissement d'enthalpie Delta H accompagne souvent une faible valeur de K. L'incertitude sur les mesures calorimétriques aggrave alors le problème. Cabani et Gianni (16) ont été les premiers à relever cette difficulté.

La fragilité du calcul liée à une étendue trop faible du domaine de variation de alpha a une autre conséquence : on peut montrer que, dans ces conditions, un modèle de complexe 1 : 1 rend toujours compte de façon satisfaisante d'un ensemble de données expérimentales [que le complexe AB soit ou non la seule espèce complexée en solution (14, 15)]. La qualité de l'ajustement des résultats expérimentaux étant, le plus souvent, le seul critère de validité d'un modèle, on voit les difficultés que cela entraîne pour l'étude éventuelle de complexes « successifs »...

Toutes les études publiées jusqu'à présent (17, 18, 23) se rejoignent : les méthodes linéaires d'analyse, la calorimétrie par exemple, sont peu « sensibles » ; une très grande qualité des manipulations et une large variation de la fraction complexée alpha sont indispensables si l'on souhaite obtenir des résultats présentant quelque garantie.

2. *Considérons maintenant les variations de la concentration [B].* Lorsque la constante d'équilibre K possède une valeur élevée, il n'y a aucune difficulté à faire varier la fraction alpha dans un large domaine comme le recommande Deranleau (14), entre 0,1 et 0,9 par exemple (tableau 1). Dans ce cas, lorsque [B]_t est inférieur à [A]_t, tout le

réactif B est pratiquement complexé et la concentration [B] sensiblement nulle. Les ordonnées du graphe $\alpha = f([B])$ sont alors « écrasées » vers la gauche. Dans le diagramme de Tyrrell (figure 2), le graphe correspondant est constitué par deux segments linéaires reliés par une partie curviligne, donc exploitable, d'autant plus réduite que la constante K est élevée. Les conditions opératoires, satisfaisantes en ce qui concerne le domaine de variation de α , sont défavorables quant à celui de la concentration [B]. Les équations traduisant les différentes conditions opératoires deviennent très voisines, le système mal conditionné et le calcul de K fragile. Dans le diagramme de Tyrrell, à des valeurs de K différentes correspondent des graphes indiscernables les uns des autres.

Pour de faibles valeurs de la constante K, le domaine d'application de la calorimétrie a pu être déduit de considérations sur la gamme décrite par la fraction complexée α . Pour des valeurs élevées de K, il est impossible d'utiliser la même démarche en considérant le domaine de variation de la concentration [B], celui-ci n'étant pas limité naturellement; il est délicat de faire une hypothèse sur l'étendue que doit avoir cette variation pour que le calcul de K et ΔH soit fiable.

Il faut donc opérer différemment et trouver le moyen d'évaluer l'influence des erreurs (liées à la mesure des concentrations et surtout des quantités de chaleur) sur l'incertitude qui affecte les résultats obtenus pour K et ΔH .

Nous pourrions ainsi connaître la limite supérieure de la constante K au delà de laquelle cette incertitude ne peut être tolérée. Pour que l'étendue de la gamme de variation de α n'intervienne pas, il faut disposer d'un ensemble de données qui corresponde à des valeurs de α étalées au maximum dans l'intervalle 0-1. Étant donné l'importance relative des erreurs calorimétriques par rapport aux erreurs sur les concentrations $[A]_i$ et $[B]_i$, nous ne ferons intervenir que les premières.

On peut envisager deux façons de résoudre le problème

1. Pour un couple de valeurs de K et ΔH , on peut calculer la quantité de chaleur Q développée par la formation du complexe dans chacune des conditions opératoires choisies. En affectant à ces quantités Q une erreur donnée, on peut alors calculer, à l'aide d'une méthode itérative, les grandeurs K et ΔH correspondant au nouvel ensemble de données (7) et obtenir, par inversion de la matrice si l'on utilise la méthode des moindres carrés, la variance de K et ΔH (21).

Après avoir choisi une limite supérieure pour les incertitudes ΔK et $\Delta(\Delta H)$, on peut répéter cette démarche pour des valeurs croissantes de K et ΔH . On obtient alors, pour ces grandeurs, les valeurs maximales accessibles.

La difficulté de cette méthode est liée à l'introduction d'erreurs distribuées de façon aléatoire pour que seules soient altérées les variances de K et ΔH et non les valeurs numériques calculées (il faut disposer d'un ensemble de données expérimentales correspondant à des valeurs de α réparties symétriquement par rapport à 0,5).

En réalité, il est très difficile d'affecter aux quantités de chaleur Q des erreurs qui n'obéissent pas à une systématique quelconque et les conclusions sont, de ce fait, faussées. Dans le titrage thermométrique, les deux réactifs ne jouent pas un rôle identique et les concentrations utilisées pour A et B ne varient pas de façon symétrique. Le problème est donc en partie masqué et il est tentant de discuter l'influence des erreurs introduites même si elles ne sont pas distribuées de façon aléatoire. C'est ce qu'on fait Christensen et ses collaborateurs (19) (dont les résultats ont été discutés (16)) ainsi que Bowen et ses collaborateurs, sous une forme voisine, pour la spectroscopie dans l'ultraviolet (20).

En calorimétrie, les conditions opératoires sont souvent choisies de façon que la fraction α décrive une gamme symétrique par rapport à la valeur 0,5. On a montré précédemment que c'était souhaitable. Le problème lié au choix de la méthode de distribution des erreurs est alors critique; si le caractère aléatoire de celle-ci n'est pas respecté, le nombre des données et leur distribution jouent un rôle déterminant. Il est préférable (24) de mettre en œuvre une méthode différente si l'on veut se libérer de cette difficulté.

La méthode que nous décrivons ci-dessous répond à ce problème; elle dérive de la méthode Pitt-mapping proposée par Sillen (22) et procède d'une démarche inverse de la précédente (24).

2. Pour une couple de valeurs données de K et ΔH , on calcule, comme précédemment, les conditions opératoires correspondant à une série de mesures liées à une variation de α dans le domaine compris entre 0,1 et 0,9. On fait varier ensuite, avec un pas donné, les valeurs numériques de K et ΔH qui prennent ainsi des valeurs K' et $\Delta H'$. Pour chacun de ces couples, on calcule les valeurs correspondantes des quantités

de chaleur Q et de la grandeur U représentant l'erreur relative globale (sur Q) résultant des différences entre K' et K, $\Delta H'$ et ΔH .

$$U = \sqrt{\sum_{i=1}^{i=m} \left(\frac{Q(K', \Delta H') - Q(K, \Delta H)}{Q(K, \Delta H)} \right)^2 / (m - 2)}$$

En étudiant la variation de U en fonction de K et ΔH , dans un système d'axes rectangulaires, on obtient une surface qui représente l'interdépendance des erreurs relatives sur Q et des valeurs de K et ΔH . L'intersection de cette surface avec des plans horizontaux fournit des graphes qu'on peut projeter dans le plan (K, ΔH) (figure 3). L'ordonnée de chacun des plans horizontaux correspond à un niveau d'erreur relative donné. La courbe projetée associée permet donc d'obtenir, pour ce niveau, les valeurs maximales et minimales de K et ΔH , qu'on peut espérer obtenir.

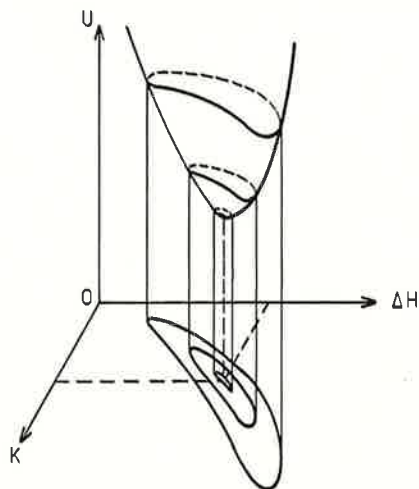


Figure 3.

Surface d'erreur et projection des lignes de niveau sur le plan (K, ΔH) [extrait de (24)].

Pour un dispositif expérimental donné, c'est-à-dire pour une valeur estimée du rapport $\frac{\Delta Q}{Q}$, il est ainsi possible d'obtenir la gamme accessible pour K et ΔH , compte tenu de l'erreur jugée acceptable.

Inversement, pour un complexe donné, il est possible de prévoir le niveau de qualité que doivent atteindre les mesures calorimétriques pour que l'incertitude affectant K et ΔH n'excède pas une certaine limite.

Pour une concentration $[A]_i$ égale à 0,1 mole par litre, valeur minimale dans le cas d'un complexe organique (volatilité, présence éventuelle

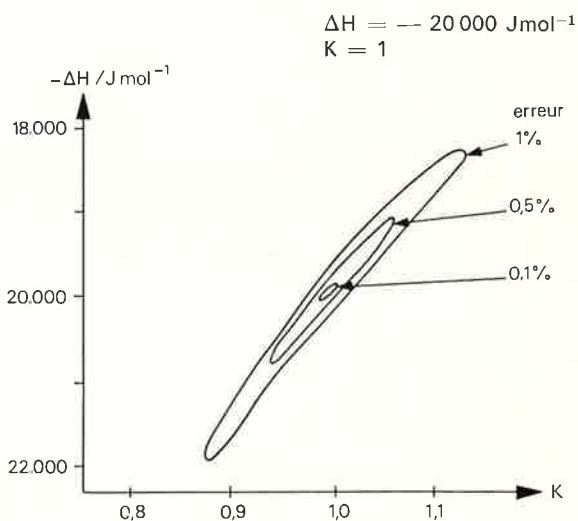


Figure 4.

Projection des lignes de niveau d'erreur sur le plan (K, ΔH) [extrait de (24)].

d'impuretés), les courbes de niveau correspondant, pour U, aux valeurs 1 %, 0,5 % et 0,1 % ont l'allure d'ellipsoïdes (figure 4). Ces graphes se déforment au fur et à mesure que la constante de stabilité K augmente. A partir de ces diagrammes, il est possible d'estimer les erreurs relatives $\Delta K/K$ et $\Delta(\Delta H)/\Delta H$ et de tracer les diagrammes représentant la variation de ces grandeurs en fonction de Log K (figures 5 et 6; graphe A, 1 %; graphe B, 0,5 %; graphe C, 0,1 %).

On constate que l'erreur commise sur la constante de stabilité croît très rapidement avec K et devient rapidement inacceptable. Lorsque K est de l'ordre de 10^3 , cette erreur peut atteindre 30 à 40 % même si les mesures calorimétriques sont de très haute qualité ($\Delta Q/Q \sim 0,1 \%$). Comme l'a montré Tyrrell (25), à une valeur donnée du produit $K[A]_i$, correspondent des graphes de titrage identiques (figure 2). Si l'on utilise, pour la concentration $[A]_i$, une valeur dix fois plus petite, la valeur limite de K accessible est multipliée par 10. Ces estimations, plus pessimistes que celles de Christensen, rejoignent celles de Cabani et Gianni (16).

L'asymétrie constatée dans l'évolution des intervalles de confiance est d'autant plus marquée que la valeur de K est élevée. Cela résulte

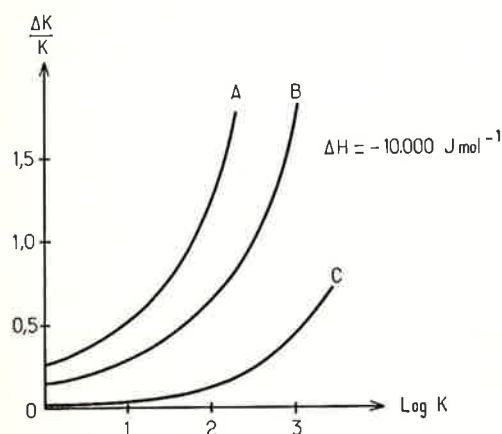


Figure 5.

Variation de l'erreur relative $\frac{\Delta K}{K}$ avec K [extrait de (24)].

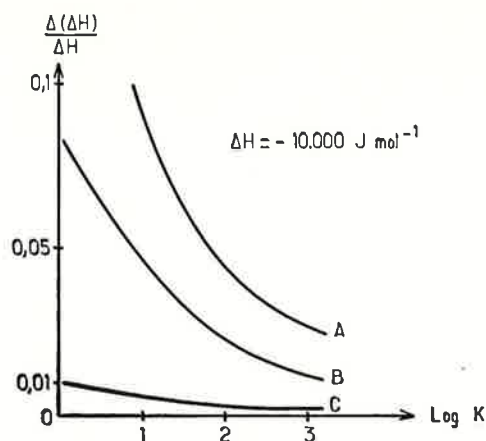


Figure 6.

Variation de l'erreur relative $\frac{\Delta(\Delta H)}{\Delta H}$ avec K [extrait de (24)].

de la forme analytique de l'équation de Drago utilisée : pour les fortes valeurs de K, les erreurs sont donc plutôt commises par excès que par défaut.

* * *

En conclusion, il paraît peu recommandé d'envisager, avec un appareillage classique, la mesure calorimétrique directe de constantes d'équilibre dont la valeur excède de beaucoup 10^3 . L'utilisation d'un dispositif expérimental très élaboré (titrage microcalorimétrique par exemple) permet parfois de reculer quelque peu cette limite. Dans tous les cas cependant, il est indispensable de contrôler a posteriori que la fraction complexée α varie dans un large domaine, surtout lorsque c'est un titrage thermométrique qui est mis en œuvre.

Il est évident que les modèles de solution qui font intervenir plusieurs complexes conduisent à des calculs dont la fragilité augmente de façon considérable par rapport au modèle simple 1 : 1. La fiabilité des calculs diminue donc et il semble nécessaire de se montrer très réservé quant au degré de confiance qu'on peut alors accorder aux méthodes de dosage linéaire.

Bibliographie

- (1) J. J. Christensen, J. Ruckman, D. J. Eatough et R. M. Izatt, *Thermochim. Acta*, 1973, **3**, 203.
- D. J. Eatough, J. J. Christensen et R. M. Izatt, *Thermochim. Acta*, 1973, **3**, 219.
- D. J. Eatough, R. M. Izatt et J. J. Christensen, *Thermochim. Acta*, 1973, **3**, 233.
- (2) T. F. Bolles et R. S. Drago, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, **87**, 5015.
- T. D. Epley et R. S. Drago, *J. amer. chem. Soc.*, 1963, **60**, 435.
- (3) E. M. Arnett, T. S. Murphy, P. V. Schleyer et L. Joris, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 5955.
- E. M. Arnett, L. Joris, E. Mitchell, T. S. Murphy, T. M. Gorries et P. V. Schleyer, *J. amer. chem. Soc.*, 1970, **92**, 2365.
- E. M. Arnett, W. G. Benitude, J. J. Burke et P. Mc Duggleby, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, **87**, 1541.
- (4) L. Lamberts et Th. Zeegers-Huyskens, *J. Chim. phys.*, 1963, **60**, 435.
- L. Lamberts, *J. Chim. phys.*, 1965, **62**, 1404.
- (5) L. Abello et G. Pannetier, *Bull. Soc. Chim.*, 1967, p. 3752.
- (6) W. C. Herdon, J. Feuer et R. E. Mitchell, *Chem. Comm.*, 1971, p. 435.
- (7) R. Olier, Thèse de spécialité, Lyon, 1973.
- R. Olier et P. Clechet, *Bull. Soc. chim.*, 1974, p. 37.
- (8) H. A. Benesi et J. H. Hildebrand, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, **71**, 2703.
- (9) R. L. Scott, *Rec. Trav. chim.*, 1956, **75**, 787.
- (10) R. Foster et C.A. Fyfe, *Trans. Faraday Soc.*, 1965, p. 1626.
- B. Dodson, R. Foster et A. A. S. Bright, *J. chem. Soc.*, 1971, p. 1283.
- (11) N. M. Hanna et A. L. Ashbaugh, *J. phys. Chem.*, 1967, **68**, 811.

- (12) D. Gurga, R. W. Taft, L. Joris et P. V. Schleyer, *J. amer. chem. Soc.*, 1967, **89**, 5955.
- (13) W. B. Person, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, **87**, 165.
- (14) D. A. Deranleau, *J. amer. chem. Soc.*, 1969, **91**, 4044.
- (15) R. A. La Budde et M. Tamres, *J. phys. Chem.*, 1970, **74**, 4009.
- (16) S. Cabani et P. Gianni, *J. chem. Soc.*, 1968, p. 547.
- (17) G. D. Johnson et R. E. Bowen, *J. amer. chem. Soc.*, 1965, **87**, 1655.
- (18) C. C. Thomson Jr., *Can. J. Chem.*, 1969, **47**, 2605.
- (19) J. J. Christensen, D. P. Wrathall et R. M. Izatt, *Anal. Chem.*, 1968, **40**, 175.
- J. J. Christensen, D. P. Wrathall, J. O. Oscarson et R. M. Izatt, *Anal. Chem.*, 1968, **40**, 1713.
- J. J. Christensen, J. M. Ritting et R. M. Izatt, *J. chem. Soc.*, 1969, p. 861.
- (20) K. Conrow, G. D. Johnson et R. E. Bowen, *J. amer. chem. Soc.*, 1964, **86**, 1025.
- (21) W. E. Wentworth, *J. chem. Ed.*, 1965, **42**, 96.
- (22) D. Dyrssen, N. Ingri et L. G. Sillen, *Acta chem. Scand.*, 1961, **15**, 964.
- L. G. Sillen, *Acta chem. Scand.*, 1962, **16**, 159.
- N. Ingri et L. G. Sillen, *Acta chem. Scand.*, 1962, **16**, 173.
- L. G. Sillen, *Acta chem. Scand.*, 1964, **18**, 1085.
- P. Paoletti, A. Vacca et D. Arenare, *J. phys. Chem.*, 1966, **70**, 193.
- (23) P. R. Hammond, *J. chem. Soc.*, 1964, p. 479.
- M. Tamres, *J. amer. chem. Soc.*, 1961, **65**, 654.
- E. L. Heric, *J. phys. Chem.*, 1969, **73**, 3496.
- (24) R. Olier et P. Clechet, *Thermochim. Acta*, 1974, **8**, 249.
- (25) H. J. V. Tyrrell et A. E. Beezer, *Thermometric titrimetry*, Chapman et Hall éd., Londres, 1968.

Enseignement

Recommandations rédigées à l'issue du congrès de Wrocław

*En septembre 1973, l'UNESCO, le Comité « Enseignement » de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée et l'Académie Polonaise des Sciences organisaient à Wrocław un Congrès international sur l'amélioration de la chimie, dont il a déjà été rendu compte dans notre Revue *. On trouvera ci-dessous l'intégralité des Recommandations qui ont été formulées par les participants à l'issue de leurs travaux et reprises à leur compte par l'IUPAC et l'UNESCO.*

Signalons à nos lecteurs que les 13 groupes de travail du Congrès ont préparé 13 rapports qui ont été intégralement présentés dans un ouvrage publié par l'UNESCO La version française constitue le tome IV de « Nouvelles tendances de l'enseignement de la chimie », qu'on peut commander aux Presses de l'UNESCO, 7, place de Fontenoy, 75007 Paris.

A. Agences et organismes internationaux

1. Structures pour l'échange d'idées et d'informations internationales

a. Il faudrait veiller à renforcer les liens entre tous les groupements qui s'emploient à améliorer l'enseignement de la chimie de manière à former un réseau international destiné à acquérir et à répartir toutes idées et informations utiles.

b. Le Centre d'information de l'UNESCO pour l'enseignement des sciences et de la technologie devrait développer ses services, ses activités et ses ressources dans le domaine de l'enseignement de la chimie.

c. La Commission de l'IUPAC sur l'enseignement de la chimie ne devrait pas se contenter d'utiliser plus largement ses représentants nationaux pour échanger des informations, mais elle devrait également créer des contacts non officiels avec des groupements d'autres pays, et avec des experts UNESCO de l'enseignement de la chimie.

* *L'actualité chimique*, 1973, 6, 26; 1974, 1, 33.

2. Analyses et études

a. Afin de constater quelles généralisations psychologiques peuvent s'appliquer, une étude devrait être menée sur les méthodes pédagogiques associées aux divers projets de curriculum dans le domaine de l'enseignement de la chimie.

b. Il faudrait, sur le plan international, relever les données sur les caractéristiques des étudiants qui ont le plus d'influence sur leur manière d'étudier.

c. Une étude devrait être faite sur les tendances et les problèmes particuliers à l'enseignement de la chimie dans les pays en voie de développement.

d. Il faudrait entreprendre une étude globale, portant sur une période d'au moins cinq ans, pour déterminer les besoins des professeurs de chimie, et évaluer les possibilités nationales de réponse à ces besoins à la lumière des conditions économiques et de l'éventualité d'une aide internationale.

e. Il faudrait entreprendre une étude sur l'enseignement de la chimie au niveau universitaire en Europe.

f. Il faudrait, sur des bases internationales, rassembler des données statistiques comparables sur la production des chimistes et leurs niveaux de formation, sur la possibilité de postes offerts aux chimistes dans l'industrie, et sur l'utilisation des chimistes à tous les niveaux.

g. Afin d'améliorer l'enseignement, il faudrait analyser les relations qui existent entre les concepts chimiques et la structure conceptuelle qui sous-tend les connaissances chimiques.

h. Il faudrait analyser les possibilités d'utilisation des connaissances et des théories de psychopédagogie à l'enseignement de la chimie aux différents niveaux.

3. Recherche

a. Il faudrait entreprendre des recherches pour déterminer l'influence d'une meilleure définition des objectifs d'étude sur les résultats obtenus par les étudiants en chimie.

b. Il faudrait encourager les expériences multinationales sur les aspects psychologiques de l'enseignement et de l'étude de la chimie.

c. Il faudrait poursuivre des recherches sur la relation entre les différents régimes alimentaires et le fonctionnement du cerveau.

4. Publications

- a. La Commission de l'IUPAC sur l'enseignement de la chimie devrait donner suite à son projet d'éditer régulièrement une « newsletter » internationale sur l'amélioration de l'enseignement de la chimie.
- b. Afin de fournir un forum pour les idées sur des questions et des problèmes relatifs à l'enseignement de la chimie qui se posent à bien des pays, il faudrait examiner la possibilité de créer un journal international sur l'enseignement de la chimie.
- c. Il faudrait périodiquement sélectionner les articles et les matériels les plus marquants de la littérature mondiale sur l'enseignement de la chimie, et publier une anthologie de ce qui aura été retenu.
- d. A des fins de références internationales, il faudrait faire paraître une publication qui fournirait des documents complets sur les procédés utilisés par les principaux projets importants pour l'élaboration de leurs programmes de chimie, leur matériel pédagogique, etc.
- e. L'UNESCO devrait commander et publier des articles sur la formation et le recyclage des professeurs de chimie à tous les niveaux.
- f. Il faudrait commander une publication qui rassemblerait tous les articles sur les divers aspects de l'effet des produits chimiques sur le comportement (par exemple, phénomènes, mosaïques, rythmes circadiens, chimie du cerveau).
- g. Deux ans après la publication de ces recommandations, il faudrait publier un rapport sur les progrès accomplis dans leur réalisation.

5. Rencontres et conférences

- a. Tous les quatre ou cinq ans environ, il faudrait tenir un congrès du genre de celui réuni en Pologne, en septembre 1973, afin de procéder à un examen général des tendances et des problèmes de l'enseignement de la chimie (sous tous ses aspects, niveaux et formes), et afin de formuler un plan de coopération internationale visant à améliorer l'enseignement de la chimie.
- b. Pour poursuivre et ou pour préparer des congrès internationaux de ce genre, il faudrait organiser des rencontres régionales afin d'examiner les problèmes communs, et de promouvoir une coopération régionale pour les résoudre.
- c. Pour poursuivre également l'action de ces congrès périodiques qui examinent tous les aspects de l'enseignement de la chimie, il faudrait organiser réunions et colloques (sur le plan régional ou international) sur des sujets spécifiques qui réclament une attention plus soutenue et plus fouillée; voici deux suggestions de cet ordre: (i) un atelier afin d'aider les professeurs à mieux comprendre comment formuler les buts et objectifs des cours de chimie et à les traduire en action significative lors de diverses situations d'étude (en classe, au laboratoire, etc.), et (ii) un symposium qui analyserait et préparerait un rapport sur l'expérience acquise dans l'usage de la technologie pédagogique pour l'enseignement de la chimie.

6. Organisation et contrôle de nouveaux programmes, matériaux et méthodes

- a. Des centres régionaux, comme le RECSAM (Regional Center for Education in Science and Mathematics) en Malaisie, devraient être créés afin de développer et de tester les méthodes et les matériaux nouveaux pour l'enseignement

de la chimie, et de faire connaître les résultats sur les plans régional et international.

- b. Des subventions devraient être accordées sur concours aux plans international ou national afin de financer des expériences d'organisation de cours fondamentaux et de cours facultatifs qui reflètent mieux la nature changeante de la structure de la chimie.
- c. Il faudrait créer un centre international de technologie pédagogique pour l'enseignement de la chimie afin de diffuser l'information, de former les professeurs, d'élaborer de nouveaux matériels, particulièrement en liaison avec les conditions des pays en voie de développement.

7. Services conseils

Afin de permettre aux organismes internationaux de mieux répondre aux demandes de conseils des pays et établissements privés sur différents aspects précis de l'enseignement de la chimie, il serait souhaitable de dresser des listes d'experts qualifiés pour donner des conseils dans les domaines suivants:

- a. Processus de tests et d'exams, contenu des exams en fonction des objectifs précisés, sélection des moyens de contrôle parmi ceux dont on dispose couramment, et développement de nouveaux moyens ou de moyens améliorés de contrôle.
- b. Tous les aspects de l'administration et de l'organisation de l'enseignement de la chimie au niveau universitaire, y compris l'élaboration et le contrôle des structures pédagogiques compatibles avec les objectifs, les ressources et autres facteurs appropriés.
- c. Équivalence des titres universitaires (par exemple, le travail du Baccalauréat international et les projets de la Fédération des sociétés européennes de chimie).
- d. Sélection et ou adaptation des techniques et équipements pédagogiques à la lumière des objectifs, des ressources, etc.
- e. Formation continue des chimistes et des professeurs de chimie.

8. Généralités

- a. Des échanges internationaux d'étudiants et de chimie devraient être favorisés en fonction des moyens nationaux ou internationaux disponibles.
- b. L'UNESCO devrait trouver le moyen de réduire au minimum les problèmes de software pédagogique, tels films, photos, etc.

B. Groupements et organismes nationaux

1. Structures destinées à l'amélioration de l'enseignement de la chimie

- a. Dans les pays où ils n'existent pas encore, il faudrait créer des dispositifs appropriés aux conditions du pays (par exemple, groupement de professeurs de chimie, commission pédagogique d'une société de chimie) afin de permettre à toutes les personnes intéressées de joindre leurs efforts (voir ci-dessous) pour améliorer l'enseignement de la chimie.
- b. Là où ils n'existent pas, il faudrait créer des centres nationaux (habituellement rattachés à un ministère ou département de l'éducation) afin d'offrir un cadre institutionnel pour les efforts d'amélioration de l'enseignement de la chimie; ces centres étant également encouragés à jouer un rôle au niveau international.

2. Analyses et études

- a. Il faudrait étudier les différentes méthodes de formation et de recyclage des professeurs de chimie à différents niveaux dans les universités et les collèges d'enseignement.
- b. Il faudrait étudier les résultats de l'emploi des satellites pour l'enseignement de la chimie (à la fois pour les étudiants et le grand public).
- c. Il faudrait préparer des listes de personnes actives dans le domaine de l'amélioration de l'enseignement de la chimie, et utiliser ces listes pour des échanges d'idées et d'informations à la fois sur le plan interne et sur le plan international.
- d. Il faudrait dresser des listes, dans diverses langues, des articles et des livres parus sur l'amélioration de l'enseignement de la chimie.

3. Recherche et développement

- a. Il faudrait contrôler l'efficacité des nouvelles techniques pédagogiques en chimie (par exemple, l'étude au rythme de l'élève et les travaux pratiques en temps non limité).
- b. Il faudrait entreprendre des expériences sur l'emploi de la technologie pédagogique dans l'enseignement de la chimie (à la fois pour les cours conventionnels et la formation permanente), peut-être dans le cadre d'un centre national spécialisé dans ce domaine.

4. Publications

Il faudrait publier des monographies sur les méthodes et techniques nouvelles de l'enseignement de la chimie.

5. Rencontres

- a. Il faudrait organiser des ateliers et des cours pour les professeurs de chimie.
- b. Les groupes nationaux devraient coopérer avec leurs homologues d'autres pays afin d'organiser des réunions régionales sur des aspects généraux ou spécifiques de l'enseignement de la chimie.

6. Généralités

- a. Des groupements nationaux devraient stimuler la création de liens entre les chimistes et les enseignants afin de parvenir à une plus grande coopération et à une meilleure compréhension entre ces deux groupes (par exemple des éducateurs pourraient participer périodiquement au travail des Départements universitaires de chimie, et des scientifiques ainsi que des administrateurs pourraient participer à l'élaboration des projets de programmes).
- b. Il faudrait examiner par différentes voies d'accès (par exemple, articles, conférences, études comparatives avec d'autres pays), les mécanismes de changements et d'innovations dans l'enseignement de la chimie.
- c. Il faudrait créer des organismes de liaison et de coopération avec les collègues des autres sciences afin de faciliter une étude concertée des problèmes communs (par exemple, la formation et le recyclage des professeurs, l'emploi de la technologie pédagogique, les équipements bon marché destinés à l'instruction).
- d. Il faudrait que des groupements nationaux fassent pression sur les responsables des allocations budgétaires afin de procurer des fonds à la recherche pédagogique et au développement (5% environ du budget de fonctionnement paraît raisonnable), et

il faudrait accorder un statut égal à celui des autres activités professionnelles aux chimistes voués à la recherche et au développement de l'enseignement.

C. Établissements privés et universités

1. La chimie devrait avoir une place importante dans la formation générale, et dans la culture des hommes et ne pas être seulement une discipline destinée à l'ins-truction et à la formation des chimistes.

2. Il faudrait préciser clairement les objectifs des cours de chimie, en ne s'arrêtant pas aux connaissances expérimentales et à leurs applications immédiates; ces objectifs devraient être connus des professeurs et des élèves, et les contrôles devraient en être le reflet.

3. Au niveau élémentaire, le programme devrait consister en un cours fondamental suivi de toutes sortes de cours annexes dans : (a) le domaine de la chimie; (b) le domaine scientifique, mais non chimique, et (c) les domaines non scientifiques parmi lesquels un étudiant peut choisir pour son diplôme en fonction de ses aptitudes personnelles, ses centres d'intérêt et ses intentions; le cours fondamental ne devrait pas durer moins d'une année; il devrait atteindre le niveau professionnel, être plus intégré au sujet que les cours traditionnels, et être organisé et enseigné par les professeurs les plus efficaces et expérimentés d'un département.

4. Il faudrait élaborer des cours portant sur des sujets de chimie plus vastes et plus larges, y compris des cours intégrés illustrant les relations entre les sciences de la nature, la technologie, l'économie, les besoins de la société, et les implications sociales des sciences.

5. Au cours des deux premières années, 15 à 20 % du temps devraient être consacrés à des études non scientifiques telles que l'économie, les sciences politiques et sociales, la philosophie et la littérature.

6. Les étudiants en chimie devraient passer au moins trois mois dans l'industrie pendant leurs études universitaires (après les études de base et avant de choisir une option particulière).

7. Il faut encourager la participation des étudiants à des programmes de recherche assez tôt dans le courant de leurs études.

8. Il faudrait permettre aux étudiants d'effectuer des stages pédagogiques dans les écoles secondaires sous le contrôle des professeurs titulaires.

9. Il faudrait clarifier le rôle joué par la chimie dans l'industrie afin d'informer les étudiants de l'importance des méthodes industrielles.

10. Il faudrait demander l'avis des étudiants et des jeunes chimistes afin de disposer d'un feedback essentiel dans l'organisation des cours, et des objectifs devraient comprendre des projets pour influencer et modifier le comportement des étudiants.

11. Des établissements pédagogiques devraient encourager l'emploi judicieux de nouvelles méthodes de formation des maîtres, y compris divers aspects de la technologie pédagogique moderne, dans l'enseignement de la chimie.

12. Le profil de carrière des professeurs

de faculté devrait être plus influencé qu'il ne l'est par leurs contributions à l'enseignement et ou à la recherche pédagogique, et au développement de l'enseignement.

13. La coopération entre l'industrie et l'université et entre les universités elles-mêmes devrait inclure des échanges de personnel sur le plan international aussi bien qu'à l'intérieur de chaque pays.

Une machine à enseigner la chimie

Écouteurs aux oreilles, les élèves d'une classe d'un lycée genevois s'initient aux mystères de la constitution de l'atome. Sur l'écran de l'appareil gros comme un poste de T.V. posé sur leur pupitre, ils suivent les images fixes, textes et dessins animés qui défilent, commentés « mezzo voce » par un enseignement concis, vivant. De temps en temps, un des jeunes gens répond à une question en pressant l'un des quatre boutons à choix sur un clavier. A-t-il répondu faux, l'appareil reprend la leçon, complète les explications jusqu'à ce que la réponse soit bonne; alors la machine à enseigner poursuit la démonstration qui conduit à la prochaine étape.

Est-ce ainsi que se donneront à l'avenir les cours de chimie, théoriques aussi bien que pratiques, dès lors que ces machines à enseigner s'adaptent aussi à la conduite d'expériences pratiques en laboratoire?

Cette « vision d'avenir », maintes fois décrite dans des articles d'école-fiction, n'avait encore jamais été réalisée de façon satisfaisante. Une grande firme chimique allemande (B.A.S.F.) a bien mis au point un appareillage qui permet des prouesses audio-visuelles remarquables; il manquait encore une gamme de programmes d'enseignement, scientifiquement et didactiquement au point.

Parce qu'elle attache autant d'importance à l'enseignement de la chimie dans les écoles qu'à la formation continue de ses collaborateurs, une firme chimique suisse (Sandoz S.A.) a décidé d'entreprendre les recherches prospectives conduisant à la mise au point de leçons complètes; elle s'attacha à concevoir six programmes sur des thèmes fondamentaux de la chimie. Avec le concours d'experts de diverses disciplines et d'un Institut de l'École Polytechnique Fédérale, il fallut quatre ans de travail pour élaborer et réaliser ces leçons-types. Par exemple, celle qui est consacrée aux éléments constitutifs de l'atome dure au minimum 37 minutes; elle est composée de seize séquences filmées et de quatre cents images fixes; au cours de la leçon, l'élève doit répondre à dix questions réparties au long des vingt-huit séquences de la leçon principale, à quoi s'ajoutent les trente-huit séquences d'explications complémentaires.

Chacun est conscient que cette machine à enseigner ne saurait en aucun cas se substituer aux enseignants; elle n'est là que pour les aider dans leur tâche, pour donner une autre dimension à certains des problèmes traités, offrir une didactique différente des leçons traditionnelles, individualiser l'ensei-

gnement pour la compréhension de problèmes particulièrement complexes ou abstraits.

Et les élèves? Au cours des diverses expériences et tests qu'ils eurent à subir, ils ont pu s'exprimer, ne ménageant ni observations, critiques ou encouragements. Dans l'ensemble, l'appareillage leur a paru au point et la méthode d'enseignement valable. Les « messages » transmis ont en général été compris et assimilés de façon durable malgré l'extrême attention qu'exige ce type d'enseignement.

Et après? C'est la question encore en suspens. La firme chimique qui a pris cette initiative a fait un travail de pionnier qui mériterait d'être poursuivi. Rien que pour un enseignement complet de la chimie, il faudrait encore plusieurs dizaines de leçons du type des six qui ont été réalisées. Les écoles devraient pouvoir disposer des appareillages nécessaires (qui se prêtent bien sûr à l'enseignement d'autres disciplines que la chimie). Le corps enseignant doit être gagné à ces nouvelles techniques et les moyens financiers devront être trouvés pour réaliser les programmes.

Quelques années passeront sans doute avant que la « machine à enseigner » se généralise; si elle se répand, le mérite en reviendra à la firme chimique bâloise qui a réussi à montrer l'efficacité didactique et intellectuelle d'une méthode d'enseignement dont seule, jusqu'ici, la technique était au point.

Maximum admissible

Les copies des bacheliers sont des miroirs à peine déformants de notre enseignement: une académie ayant posé récemment comme question de cours « Le benzène », beaucoup de candidats ont dessiné de charmants bracelets de petites poires sans pouvoir évidemment expliquer ce qu'elles représentent.

Mais ce qui est plus grave c'est que pratiquement aucun de ces futurs citoyens n'a indiqué l'importante toxicité du benzène. Peut-être l'Éducation Nationale estime-t-elle indigne d'elle d'enseigner les fondements de l'un des plus importants chapitres de la médecine préventive du travail. Mais puisque le Français de 1976 dit qu'il craint la pollution, c'est le devoir des professeurs de chimie de l'aider à réfléchir avec exactitude et à agir avec précision: il n'y a rien de plus important en chimie que la notion de concentration, et il est très difficile de faire comprendre la différence entre masse et concentration. Aucun de nos bacheliers ne devrait recevoir son diplôme sans savoir ce qu'est une « Concentration maximale admissible » et pouvoir dire par exemple, au moment où il est question d'installer une raffinerie de pétrole dans son département: quand on commence à sentir SO_2 on peut encore en respirer 5 à 10 fois plus sans inconvénients mais quand on commence à sentir l'odeur du benzène il y en a déjà 4 fois trop. (Voir par exemple: Gaz et vapeurs, données physiques et toxicologiques, Drager, Établissements Brandt S.A., 9, quai Jacques-Sturm, 67 Strasbourg.)

Pages d'histoire

Boyle et sa loi *

par Timothy Davy



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

Les travaux du physicien anglais Robert Boyle ayant été évoqués dans un article récent de notre revue (Octobre 1975, page 3), il nous a paru intéressant de publier une étude consacrée aux découvertes de l'un des pionniers des sciences physico-chimiques.

Les ouvrages de référence décrivent Robert Boyle comme un chimiste. En réalité, c'était un physicien, mais le terme n'existait pas au dix-septième siècle. En exagérant seulement un petit peu, on pourrait l'appeler le fondateur de la physique expérimentale.

* De *Spectrum* 130.

A l'encontre de cette déclaration, les noms de Galilée, Torricelli, Pascal, Mersenne, Descartes et d'autres nous viennent à l'esprit. Aucun d'eux ne manifesta le même respect pour la précision ni le même soin que Boyle. Certaines de leur soi-disant expériences étaient des inventions et étaient irréalisables. Pascal, par exemple, envisagea un homme assis confortablement à quelque six mètres sous l'eau, avec l'extrémité d'un tube reposant sur sa cuisse!

Considérons la mesure du poids de l'air. Dire que l'air était pesant constituait encore une hérésie au dix-septième siècle, car c'était aller à l'encontre de la philosophie d'Aristote. Galilée prouva que l'air était pesant, mais la valeur qu'il trouva n'était pas importante du moment qu'elle prouvait son point de vue. Pour Boyle, cependant, il était impératif d'obtenir une valeur précise pour ce qu'il appelait le poids spécifique, un terme qu'il inventa. Le tableau suivant donne les valeurs obtenues par quatre expérimentateurs pour l'air à la température et à la pression normales.

Poids spécifique de l'air

Date approximative	Expérimentateur	Résultat	Valeur d'aujourd'hui
1600	Galilée	0,0025	↓
1642	Descartes	0,0067	
1642	Mersenne	0,0007	
1659	Boyle	0,0011	0,0013

Que Boyle ait pu parvenir à 16% près de la valeur d'aujourd'hui avec les appareils alors disponibles est un tribut à sa « circonspection », comme il le disait.

Nous connaissons cet homme aujourd'hui seulement par son nom de famille. Il était en fait l'Honorable Robert Boyle, septième fils du célèbre Comte de Cork. Dans le Londres de la Guerre Civile, il rencontra des hommes passionnés pour la science, qui devinrent plus tard le noyau de la Société royale. Il vécut à Oxford de 1654 à 1668, y organisa un laboratoire et employa un certain nombre d'assistants, dont l'un Robert Hooke, fut le génie de l'expérimentation. Certains historiens des sciences ont essayé d'attacher beaucoup d'importance à ce fait, disant que Boyle s'attribua le mérite des travaux effectués en fait par Hooke. Cela n'est pas vrai.

Hooke était un homme pauvre, qui était entré à Oxford comme « serviteur » et il lui fallut être payé comme assistant jusqu'à ce que son génie fût reconnu; bien qu'il fût, c'était notoire, un homme difficile, Boyle et lui demeurèrent amis toute leur vie. Il n'est donc pas nécessaire de s'associer à ce qui semble être une conspiration pour amenuiser la grandeur de Boyle ou attribuer à Hooke ce qu'il n'a pas fait. Incidemment, le roi Charles II offrit d'élever Boyle à la Pairie, mais celui-ci refusa. Il refusa aussi la présidence de la Société royale.

La nouvelle de la célèbre démonstration de von Guericke avec les hémisphères de Magdebourg parvint à Boyle en 1657. Il fut passionné par le concept d'un vide et comprit qu'il pouvait réaliser de nombreuses expériences liées à l'hypothèse selon laquelle l'air était pesant et consistait en particules infiniment petites si seulement il pouvait trouver une pompe à effet de vide utilisable avec une chambre expérimentale. La pompe de von Guericke exigeait deux hommes travaillant continuellement pendant plusieurs heures pour faire le vide dans la sphère. Elle n'était pas appropriée pour le laboratoire. Boyle demanda donc à ses assistants Gregg et Hooke de concevoir une pompe et un réservoir appropriés. Hooke produisit la pompe illustrée sur la figure 1, la première pompe à vide de

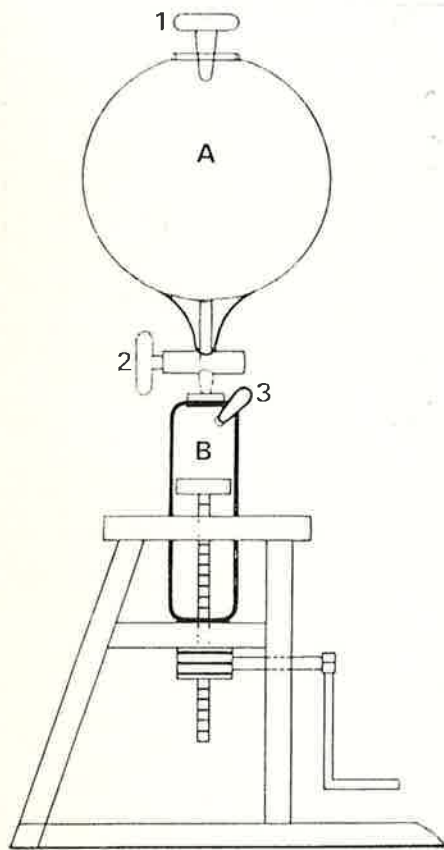


Figure 1.

La pompe à vide de Hooke, fabriquée environ en 1659. Son fonctionnement est décrit dans le texte.

laboratoire de l'histoire, qui devint si célèbre que les savants vinrent de partout à Oxford pour la voir et qu'une démonstration en fut faite à Charles II.

La chambre expérimentale A avait environ

38 cm de diamètre. Les ouvertures sont représentées en 1, 2 et 3. Parmi celles-ci, 2 était fermée par un robinet d'arrêt et 3 par un bouchon en laiton. Il était extrêmement difficile de trouver des mastics étanches : un plâtre contenait de l'eau, de la chaux et du fromage râpé, le tout ayant « une odeur forte et désagréable ». L'opérateur de la pompe devait être plus ou moins un athlète. La méthode consistait à fermer 2, sortir 3, amener le piston à la manivelle en haut de B, enfoncer 3, ouvrir 2, abaisser le piston à la manivelle, et ainsi de suite.

Avec et sans cette pompe, Boyle fit 43 expériences, dont les résultats furent publiés en 1660 sous le titre « Expériences physico-mécaniques nouvelles intéressant l'élasticité de l'air et ses effets ». Avec cet ouvrage, Boyle devint célèbre. Dans les expériences, il donna la preuve convaincante que l'air était pesant et que la pression atmosphérique expliquait les phénomènes attribués par les Aristotéliens à « l'horreur du vide » de la nature. Il expliqua que « l'aspiration » était en fait une question de différence de pression d'air. Il montra que la lumière et le magnétisme pénétraient un vide, mais que le son ne le pénétrait pas. Il inventa le mot « baromètre » et mesura la pression atmosphérique, la calculant à environ $1,12 \text{ kg/cm}^2$, soit une valeur différente de quelque 7,5 % de la valeur d'aujourd'hui à la température et à la pression normales. Il calcula que l'atmosphère était une couche gazeuse de quelque 11 kilomètres bien qu'il eût prévenu que cette valeur dépendait d'une hypothèse injustifiable selon laquelle l'air était uniforme, tandis que, comme il le dit, il pouvait être plus ou moins raréfié dans le sens ascendant à une grande altitude.

Ses résultats, publiés il y a 315 ans, ont un accent moderne. Il n'est certainement pas surprenant qu'ils aient provoqué une sensation. Il fut la vedette de la société, y compris des femmes, et il fut contraint de publier un avis indiquant quand « il serait absent ».

Hypothèse

En 1662, il publia une seconde édition, et, dans celle-ci, il décrit l'expérience qui a donné son nom à la science. Il croyait que les particules de l'air étaient comme des petits ressorts. Si bien que, plus elles étaient comprimées, plus elles poussaient l'une contre l'autre. Ainsi, alors que le volume était rendu plus petit par compression, la pression augmentait dans la même proportion. Il mit cette hypothèse à l'épreuve. Il se fit construire un long tube de verre coudé à une extrémité de sorte qu'il comportait une branche courte hermétiquement fermée et une branche longue ouverte (figure 2). La branche longue était si haute que l'expérience ne pouvait avoir lieu dans sa salle. Au lieu de cela, l'ensemble fut attaché à une échelle double. Selon la méthode adoptée, l'assistant en haut de l'échelle versait du mercure, petit à petit, tandis que Boyle mesurait la colonne libre de mercure au-dessus du niveau de la colonne fermée, puis la longueur de la colonne d'air enfermé.

Il mesura d'abord la pression atmosphérique et constata qu'elle était d'environ 74 cm (29,125 pouces) (évidemment un jour où le baromètre était bas). Selon son hypothèse, la hauteur totale de mercure libre (y compris la hauteur barométrique) multipliée par la longueur de l'air dans la branche

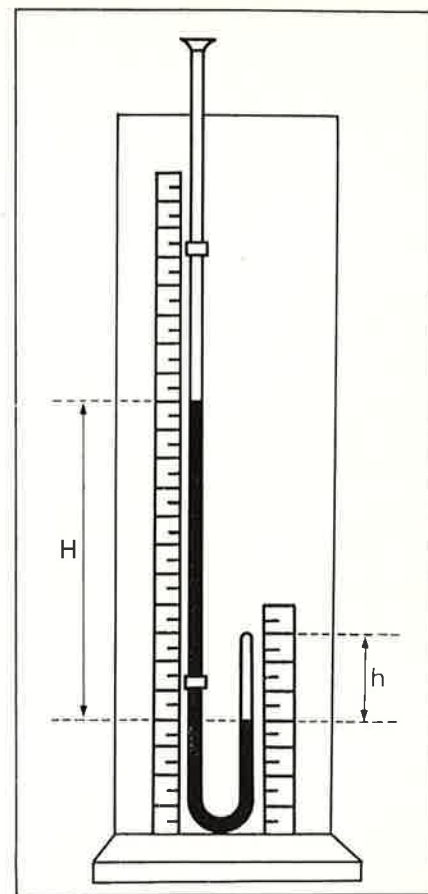


Figure 2.

Version de laboratoire moderne de l'appareil utilisé par Boyle dans son expérience. La hauteur H + la pression atmosphérique égalent la pression totale exercée sur l'air dans la branche fermée, d'un volume correspondant à h .

fermée aurait dû donner une valeur constante. A 29,125 pouces de pression, la longueur était de 36 pouces. Après multiplication, le résultat est de 1 048,5. Donc, à une longueur de branche fermée de, disons, 18 pouces, la pression totale devait être de 58,25. Il nota la pression mesurée à la valeur de 58,815. Il présenta ses résultats en deux colonnes finales, l'une (D) contenant la pression effective mesurée et l'autre (E) contenant ce que les résultats auraient dû être selon l'hypothèse. La page appropriée de ses résultats est reproduite ici. Il est facile de constater que les colonnes D et E sont plus ou moins identiques, ce qui confirme son hypothèse, laquelle, en termes modernes, peut être exprimée comme suit (pour des conditions de température constante) : pression \times volume = constante.

Erreur aléatoire

Un examen plus approfondi des colonnes D et E, cependant, montre qu'il y a des différences et l'on trouve un témoignage de la sagesse de Boyle dans le fait qu'il l'a reconnu et a indiqué que son hypothèse était bonne en tant que première approximation. (Une douzaine d'années plus tard, Mariotte, en France, publia les résultats d'une expérience similaire et en inféra la loi, la déclarant exacte, ce qu'elle n'était pas). Évidemment, ni lui, ni personne n'avait de connaissances des statistiques. L'existence de l'erreur aléatoire dans l'obser-

divisions in the shorter Tube, the several Observations that were thus successively made, and as they were made set down, afforded us the ensuing Table.

A Table of the Condensation of the Air.

A	A	B	C	D	E
48	12	00		29 $\frac{1}{6}$	29 $\frac{1}{6}$
46	11 $\frac{1}{2}$	01 $\frac{1}{6}$		30 $\frac{1}{6}$	30 $\frac{1}{6}$
44	11	02 $\frac{1}{6}$		31 $\frac{1}{6}$	31 $\frac{1}{6}$
42	10 $\frac{1}{2}$	04 $\frac{1}{6}$		33 $\frac{1}{6}$	33 $\frac{1}{6}$
40	10	06 $\frac{1}{6}$		35 $\frac{1}{6}$	35 $\frac{1}{6}$
38	9 $\frac{1}{2}$	07 $\frac{1}{6}$		37 $\frac{1}{6}$	36 $\frac{1}{9}$
36	9	10 $\frac{1}{6}$		39 $\frac{1}{6}$	38 $\frac{1}{6}$
34	8 $\frac{1}{2}$	12 $\frac{1}{6}$		41 $\frac{1}{6}$	41 $\frac{1}{7}$
32	8	15 $\frac{1}{6}$		44 $\frac{1}{6}$	43 $\frac{1}{6}$
30	7 $\frac{1}{2}$	17 $\frac{1}{6}$		47 $\frac{1}{6}$	46 $\frac{1}{6}$
28	7	21 $\frac{1}{6}$		50 $\frac{1}{6}$	50 $\frac{1}{6}$
26	6 $\frac{1}{2}$	25 $\frac{1}{6}$		54 $\frac{1}{6}$	53 $\frac{1}{3}$
24	6	29 $\frac{1}{6}$		58 $\frac{1}{6}$	58 $\frac{1}{6}$
23	5 $\frac{1}{2}$	32 $\frac{1}{6}$		61 $\frac{1}{6}$	60 $\frac{1}{3}$
22	5 $\frac{1}{2}$	34 $\frac{1}{6}$		64 $\frac{1}{6}$	63 $\frac{1}{3}$
21	5 $\frac{1}{4}$	37 $\frac{1}{6}$		67 $\frac{1}{6}$	66 $\frac{1}{6}$
20	5	41 $\frac{1}{6}$		70 $\frac{1}{6}$	70 $\frac{1}{6}$
19	4 $\frac{1}{2}$	45 $\frac{1}{6}$		74 $\frac{1}{6}$	73 $\frac{1}{9}$
18	4 $\frac{1}{2}$	48 $\frac{1}{6}$		77 $\frac{1}{6}$	77 $\frac{1}{3}$
17	4 $\frac{1}{4}$	53 $\frac{1}{6}$		82 $\frac{1}{6}$	82 $\frac{1}{7}$
16	4	58 $\frac{1}{6}$		87 $\frac{1}{6}$	87 $\frac{1}{6}$
15	3 $\frac{1}{2}$	63 $\frac{1}{6}$		93 $\frac{1}{6}$	93 $\frac{1}{3}$
14	3 $\frac{1}{2}$	71 $\frac{1}{6}$		100 $\frac{1}{6}$	99 $\frac{1}{6}$
13	3 $\frac{1}{4}$	78 $\frac{1}{6}$		107 $\frac{1}{6}$	107 $\frac{1}{3}$
12	3	88 $\frac{1}{6}$		117 $\frac{1}{6}$	116 $\frac{1}{6}$

Added to 29 $\frac{1}{6}$ makes

AA. The number of equal spaces in the shorter leg, that contained the same parcel of Air diversly extended.

B. The height of the Mercurial Cylinder in the longer leg, that compris'd the Air into those dimensions.

C. The height of a Mercurial Cylinder that counterbalanc'd the pressure of the Atmosphere.

D. The Aggregate of the two last Columns *B* and *C*, exhibiting the pressure sustained by the included Air.

E. What that pressure should be according to the *Hypothesis*, that supposes the pressures and expansions to be in reciprocal proportion.

For the better understanding of this Experiment it may not be amiss to take notice of the following particulars :

1. That the Tube being so tall that we could not conveniently make use of it in a Chamber, we were fain to use it on a pair of Stairs, which yet were very lightfom, the Tube being for prefer-
vations

vation ne pouvait pas être traitée par l'arithmétique. Si nous décimalisons ses résultats et calculons la déviation standard, nous constatons que 20 des 25 résultats tombaient dans la gamme de l'erreur aléatoire. Il est également possible que la pression atmosphérique ait changé pendant la durée de cette expérience fastidieuse. De plus, rien ne fut fait pour s'assurer que seul de l'air sec soit contenu dans la branche fermée. Par ailleurs il n'était pas absolument garanti que le diamètre intérieur du tube fût uniforme (ce ne serait pas garanti non plus aujourd'hui pour un tube de verre ordinaire).

Dans l'ensemble, par conséquent, ce fut un bond remarquable dans l'inconnu. Nous savons maintenant que la loi de Boyle s'applique précisément seulement à un « gaz parfait », mais elle est approximativement correcte pour tous les usages ordinaires avec l'air dans des conditions isothermiques, si bien que toute personne connaissant la loi de Boyle peut l'appliquer à de nombreux phénomènes de tous les jours, même à la plongée sous-marine et à l'évacuation des sous-marins, ainsi qu'au comportement des gaz à grande profondeur sous les plates-formes pétrolières au grand large. Ce fut une contribution remarquable à la physique fondamentale. Sans elle, la thermodynamique aurait bien pu être retardée, bien qu'évidemment quelqu'un l'aurait inévitablement découverte.

Cette loi constituait une partie à peine notée des travaux de Boyle. Il établit les lois de la pression des fluides, décrit un baromètre portatif et un indicateur pour mesurer le vide. Il insista sur le fait que le poids spécifique était une propriété importante de toute substance et montra comment on pouvait l'utiliser pour détecter l'altération, exposer les revendications fausses intéressant les pierres précieuses, déterminer les phases de la fermentation, et ainsi de suite. Il écrivit sur la chaleur et le froid, sur la chimie et sur l'électricité. Il produisit, en 1664, un ouvrage remarquable intitulé « Expériences et considérations intéressantes les couleurs » (avant que Newton eût analysé la lumière blanche) dans lequel il fustigea les scolastiques et établit la subjectivité de la sensation et décrit les après-images négatives. Voilà qui n'est pas un mauvais dossier pour un homme que l'on a écarté comme un dilettante, une sorte d'enfant passionné étudiant sans comprendre. La vie de Robert Boyle fut, au contraire, dédiée à un objectif : la poursuite de la vérité.

Les livres

Analyses des livres reçus

Gmelin handbook of Inorganic chemistry (8^e édition), Éléments des terres rares. Volume B-3. Scandium, yttrium, lanthane et lanthanides. Propriétés physiques, publié par Springer-Verlag, Berlin; Gmelin-Institute for Inorganic Chemistry of the Max Planck Society ; 1974 ; 344 p. ; 250 figures; broché: D.M. 457 ou U.S. \$ 186,50.

Alors que le volume B-2 traite des propriétés moléculaires des éléments des terres rares, le volume B-3 est entièrement consacré à leurs propriétés physiques et à tous les travaux qui leur ont plus particulièrement été consacrés depuis ces quinze ou vingt dernières années.

Comme le scandium et l'yttrium diffèrent physiquement du lanthane et du lutétium, leurs propriétés ont été rassemblées dans les deux premiers chapitres. Bien qu'il existe aussi des différences entre les propriétés des divers lanthanides, entre autres de l'euporium, de l'ytterbium et du lutétium, leurs propriétés structurales, par contre, sont suffisamment voisines pour être traitées parallèlement. Il en est de même des propriétés magnétiques des six éléments compris entre le gadolinium et le thulium. Quant aux propriétés mécaniques, thermiques et optiques des éléments des terres rares, elles sont étudiées ensemble et pour chacune d'entre elles dans l'ordre de leur numéro atomique.

Que trouvera-t-on dans ce volume? Les propriétés mécaniques et thermiques couvrent l'étude de toutes leurs propriétés physiques : élasticité, dilatation, dureté, viscosité, tension superficielle, masse volumique, températures de changement d'état, et les fonctions thermodynamiques classiques : enthalpies diverses, conductibilité, etc...; les propriétés électriques englobent ce qui a été fait sur les susceptibilités magnétiques, la résistivité, la superconductibilité, les niveaux de Fermi, l'application de la théorie des bandes, l'effet Hall, l'effet Peltier, la magnétostriction, les températures de Debye, etc...; les propriétés structurales ne sont pas oubliées : pour chaque élément sont traités : le polymorphisme éventuel, les structures cristallines, l'étude des propriétés de surface, les défauts de réseaux et ce que l'on sait du champ cristallin ainsi que des propriétés optiques.

Ce bref aperçu rend à peine compte du travail énorme de compilation qui a été effectué par les trois rédacteurs de ce tome : Bohne-Neuber, Czack et Kirschstein. Il serait injuste d'oublier le mérite de l'éditeur qui a livré cet ouvrage en août 1974 alors que la bibliographie s'arrête en janvier de cette même année. Quant au reste, toute critique serait injustifiée; la présentation est excellente; bien que l'ouvrage soit écrit en allemand le rappel en marge, en anglais, du sujet traité permet à tous de trouver ce que l'on y cherche, soit le résultat, soit la référence. Un seul inconvénient : le prix élevé, mais en regard des services rendus cet ouvrage est encore bon marché au prix du temps sauvé.
G. Pannetier.

Chimie organique, Vol. 2 : Fonctions simples, Chimie organique, Vol. 3 : Fonctions complexes, par A. Kirrmann †, J. Cantacuzène et P. Duhamel, publiés par Armand Colin, Paris, 1975 ; Tome 2 : 262 p. ; 75 F. ; Tome 3 : 207 p. ; 70 F.

Le premier tome de cette collection, consacré à la chimie organique générale, était paru en 1971. Il vient d'être enfin complété par les deux tomes suivants :

Tome 2 : Fonctions simples ; Tome 3 : Fonctions complexes.

Dans le tome 2, les espèces chimiques sont présentées suivant l'ordre habituel des fonctions : hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, dérivés halogénés et organométalliques, puis fonctions oxygénées, azotées, ainsi que certaines fonctions à orbitales *d*, telles que les dérivés du phosphore, du soufre et du silicium. Viennent ensuite les fonctions divalentes oxygénées avec leurs analogues azotées et soufrées, puis les fonctions trivalentes. Enfin, les principaux dérivés du CO₂ terminent cet ouvrage.

Le tome 3 : Fonctions complexes, est presque entièrement consacré aux composés bifonctionnels. La classification adoptée est la suivante : les différentes fonctions simples sont reprises dans l'ordre du tome 2. A chacune d'elles, considérée comme première fonction, est associée une deuxième, qui est d'abord la même, puis tour à tour chacune des autres, prises dans le même ordre.

Les dérivés à fonctions répétées ne sont pratiquement pas abordés, sauf pour les sucres qui sont placés à la suite des cétoalcools.

Enfin, le dernier chapitre du tome 3 rassemble quelques exemples de structures complexes choisis parmi les principales familles de produits naturels : terpénoïdes, stéroïdes et alcaloïdes.

Dans ces deux tomes, les auteurs décrivent surtout les propriétés chimiques, sans toutefois négliger les principales préparations, ce qui a l'avantage de donner une grande cohérence à l'ensemble et par là, d'en faciliter la consultation. De plus, un important effort a été fait pour éliminer certaines vieilles réactions qui n'offrent plus d'intérêt au profit d'autres, plus récentes et surtout plus générales.

Clairs et faciles à consulter, ces livres sont à conseiller aux étudiants de maîtrise et aux élèves d'écoles d'ingénieurs, qui trouveront là, un complément intéressant à leurs cours.

D. Masure.

Carbenes, Vol. II,
par R. A. Mossand et M. Jones Jr.,
publié par Wiley Chichester, 1975; 373 p.; £ 12,00.

Ce volume fait partie d'une série d'ouvrages consacrés aux intermédiaires réactionnels en chimie organique (Reactive intermediates in Organic Chemistry).

Le deuxième volume de « Carbenes » est composé de six revues. Dans le premier chapitre Mac Kay donne un aperçu de la chimie de l'atome de carbone libre : formation, réactivité vis-à-vis des molécules simples, chimie de C₂, C₃ et C₂O.

Le second chapitre (écrit par H. O. Hartzler) traite des carbènes insaturés : méthylène-carbènes, vinylcarbènes, vinylidène-carbènes et propargylcarbènes. Formation, structure et réactivité.

Dans la troisième partie D. Seyferth décrit les réactions de cyclopropanation, au moyen de fluorocarbènes ainsi que les moyens expérimentaux qui permettent d'accéder aux précurseurs de ces derniers. L'application de diverses méthodes physiques à l'étude des réactions carbéniques en solution fait l'objet de la quatrième partie dont l'auteur est G. L. Closs alors que la cinquième revue traite de la structure des carbènes arylliques (A. M. Trozzolo et E. Wasserman).

Enfin, la dernière partie est consacrée à l'étude des états de spin dans la chimie des carbènes (P. P. Gaspar et G. S. Hammond) (études théoriques et données expérimentales).

Inspiré du volume I, le volume II de « Carbenes » propose ainsi une revue sérieuse des méthodes de formation, des propriétés et de la réactivité des carbènes. Les aspects théoriques de cette chimie y sont développés. Ces deux volumes de « Carbenes » constituent donc une mise au point sérieuse pour tout chimiste confronté avec les problèmes de la chimie des carbènes tant par l'étendue du sujet traité que par la compétence des divers auteurs. Ils méritent de voisiner avec les ouvrages plus anciens de Hine et Kirmse dans la bibliothèque du chercheur organicien.

J. Villieras.

Molecular spectroscopy (Specialist Periodical Reports)
publié par The Chemical Society, Londres,
Vol. 2, 1974; 579 p.; £ 18,00,
Vol. 3, 1975, 588 p.; £ 24,00.

Cette série de revues qui ignore complètement la spectrochimie pour ne considérer que les aspects physico-chimiques de la « Spectroscopie moléculaire » — à la manière des Annual Reviews of Physical chemistry —, se présente sous la forme d'un mélange de revues systématiques (sur la spectroscopie de microondes, tous les ans; sur les spectres de rotation ou de vibration dans les gaz ou bien les techniques de « matrix isolation », tous les deux ans) et d'articles de mise au point sur des sujets variés. On trouve ainsi, dans le volume 2, après un chapitre de près de 100 pages sur les microondes :

la théorie (classique et quantique) de la diffusion Raman par résonance ;

l'étude I.R. et Raman des mouvements moléculaires par analyse des formes de bandes ;

l'étude de la fluorescence infrarouge due aux chocs moléculaires dans l'état fondamental (avec une présentation détaillée des aspects expérimentaux, en particulier concernant le choix des lasers) ;

l'observation des intensités en I.R., qui s'affine expérimentalement, bien que la théorie ne suive pas encore (une table recense les travaux comparatifs faits dans l'état gazeux et solide) ;

l'observation des intensités en Raman, qui, elle, s'accompagne de gros progrès théoriques ;

la prédissociation des molécules diatomiques, révélée par l'analyse des largeurs de raie ;

la structure rotationnelle de la série de Rydberg des molécules diatomiques, que les progrès en résolution des spectrographes U.V. lointains permettent d'atteindre ;

les spectres moléculaires, en adsorption et émission, dans les étoiles.

Le volume 3 comprend après le chapitre initial, de plus de 100 pages, sur les microondes :

le calcul des constantes de force dans les molécules (théorie et applications) ;

les aspects expérimentaux de la diffusion Raman de Résonance, en pendant à la mise au point théorique du même auteur dans le volume précédent (un index de vingt-cinq pages rassemble les références des publications existantes) ;

l'utilisation des matrices organiques pour l'étude des spectres, à l'état isolé (spectres de vibration électroniques, R.P.E. et même Mossbauer) ;

la rotation et la vibration, en I.R. et Raman, des gaz (l'on note au passage, la détection, en Raman, du dimère de type van der Waals, de l'argon ; en infra-rouge, du spectre de rotation pure du méthane, à cause du moment, très faible, causé par l'effet centrifuge) ;

les spectres de vibration à un phonon observé en Raman sur les solides (on trouve en annexe quatorze pages de bibliographie) ;

les spectres électroniques des molécules triatomiques, discutés essentiellement sous l'angle de l'effet Renner-Teller.

Dans l'ensemble, ces volumes, qui couvrent une littérature abondante, mais non pas démentielle comme celle de la série « Nuclear magnetic resonance » (la densité des références n'atteint pas quatre par page), la présentent de manière approfondie et critique. Ils forment donc plus qu'une compilation utile mais aride et, pour un public plus restreint, constituent une série de mises au point agréables à lire.

G. Maveil.

Analyse des gaz,
par Henri Guérin,
publié par l'Édition Les Techniques de l'ingénieur, 12, rue
Cassette, 75006 Paris, 1975; p. 2225 à 2235.

Avoir réussi à donner en quarante pages — grand format, certes — une pareille somme d'informations tient du prodige et cependant Henri Guérin y est parvenu. Ces quarante feuillets contiennent tout ce qui peut être actuellement dit sur l'analyse des gaz ; que l'on soit ingénieur de contrôle ou de recherche dans l'industrie pétrolière, celle des poudres et explosifs, dans la métallurgie, la pétrochimie, dans l'industrie chimique ou dans un laboratoire spécialisé dans l'analyse des gaz, on a besoin de ce document avant de répondre à une question sur ce sujet. C'est que l'analyse des gaz est une des disciplines qui a le plus profité des développements techniques nés ce dernier quart de siècle ; nous sommes loin de l'appareil d'Orsat des années 30-40 ; la chromatographie, la spectrométrie de masse ou celle d'électrons lents, les méthodes physiques... ont tellement évolué qu'elles arrivent à vous déceler une tête d'épingle dans une péniche de paille ! On trouvera réponse dans ce document à toutes les questions qu'un problème quelconque d'analyse de gaz peut poser ; la brièveté de cette rédaction — la seule chose que l'on puisse regretter — n'est cependant pas un handicap : les schémas de principe des appareils sont suffisamment clairs pour qu'on en comprenne le fonctionnement sans hésitation ; les légendes sont précises ; les inconvénients et limitations sont signalés ; on sent bien que ce qui a été écrit l'a été par un praticien et par un scientifique dont l'esprit critique a soigneusement pesé ce qui peut être pensé d'une technique déterminée.

Je ne dirai rien du contenu de ces feuilles ; s'il fallait en parler l'analyse risquerait d'être plus longue que l'article lui-même ; toutes les situations — toutes les solutions — toutes les techniques, des plus modernes à celles qui, autrefois, ont fait leur preuve — ont été envisagées, sommairement décrites et jugées ; l'auteur a réuni *in fine* une documentation considérable, inappréciable pour ceux — c'est-à-dire pratiquement tous les chimistes, ingénieurs ou chercheurs, qui ont à travailler dans le domaine de l'analyse des gaz. La lecture de ces feuilles amène cependant à cette réflexion : pourquoi H. Guérin,

qui est le spécialiste incontesté de cette discipline, ne se sert-il pas de son acquit pour remettre en chantier une nouvelle édition du Traité de manipulation et d'analyse des gaz, publié en 1952 qui est épuisé et dont nous avons tous besoin !

G. Pannetier.

Analytical chemistry. An introduction,
par D. J. Pietrzyk et C. W. Frank,
publié par Academic Press, New York; 1974; 667 p.;
\$ 13,95.

Destiné à l'origine à des étudiants en médecine, le contenu de cet ouvrage fait également l'objet d'un cours semestriel de chimie analytique instrumentale qui s'adresse à des chimistes.

Les six premiers chapitres exposent les concepts fondamentaux de la chimie analytique : techniques expérimentales, traitements statistiques des données analytiques, les réactions chimiques en chimie analytique.

La suite de l'ouvrage peut être divisée en 4 parties principales qui concernent successivement :

a. *Les méthodes spectroscopiques* (5 chapitres) :

Analyse qualitative (U.V., visible et I.R.).

Analyse quantitative (U.V., visible et I.R.).

Spectroscopie atomique d'émission et d'absorption.

Spectroscopie de luminescence (fluorescence, phosphorescence...).

b. *Les méthodes acido-basiques* (3 chapitres) : comprenant des exposés sur les méthodes gravimétriques et sur les titrations en milieu aqueux et non aqueux.

c. *Les méthodes potentiométriques* (7 chapitres) où l'on trouve traités successivement des problèmes des électrodes, des couples Redox, des agents de complexation...

d. *Les méthodes de séparation* (6 chapitres) :

Chromatographie gaz, liquide sur colonne, sur papier, par échange d'ions.

Extraction.

Enfin, les 2 derniers chapitres concernent la polarographie et les méthodes de dosage à l'aide de traceurs radioactifs.

Chaque chapitre apporte ainsi des informations spécifiques sur la technique considérée, sur le matériel utilisé et sur ses applications. Chacun d'eux est illustré par des exemples tirés de la biologie, de la pharmacie, de problèmes industriels ou d'études sur l'environnement.

Des exercices et des problèmes sont proposés à la fin de chaque chapitre en mettant l'accent sur l'aspect pratique de la chimie analytique. Relativement complet et dépassant largement le cadre d'un cours semestriel, il constitue un bon ouvrage de base pour la chimie analytique.

D. Bernard.

Carbanions : mechanistic and isotopic aspects,
par E. Buncl,
publié par Elsevier, Amsterdam, 1975; 270 p.; Dfl 80,00.

Nous nous devons de souligner avant toute chose l'ambiguïté du titre de cet ouvrage. En effet, l'utilisation d'isotopes lors de l'étude des carbanions est une méthode classique et normale, aussi le rappel de ce point dans le titre ne doit pas être la source de confusion sur le contenu du présent volume qui est avant tout une monographie qui expose quelques-uns des aspects (structure et mécanisme) de la chimie des carbanions, sans accorder une importance exagérée aux effets isotopiques.

Cette restriction étant admise, nous précisons que le contenu de ce volume est divisé en 7 chapitres. L'aspect structural et électronique des carbanions lié à la notion d'acidité en chimie organique fait l'objet du 1^{er} chapitre. Tandis que le 2^e chapitre traite de la stéréochimie des réactions carbanioniques et que le 3^e chapitre aborde le problème de la tautomérie. Les chapitres 4 et 6 concernent des aspects récents de cette chimie : carbanions non classiques (par analogie avec les ions carboniums), les concepts d'homoconjugaison, d'homoaromaticité, d'antiaromaticité, de spiroconjugaison et de conjugaison croisée, et enfin le contrôle des réactions carbanioniques par les facteurs orbitaux (réarrangements électrocycliques et sigmatropiques).

Le chapitre 5 a pour sujet les réarrangements des ions énoles et homoénoles. Enfin, le dernier chapitre traite des carbanions dans la chimie des composés organométalliques.

Cet ouvrage ne couvre évidemment pas tous les aspects de la chimie carbanionique. Notamment l'application des carbanions en synthèse organique a été volontairement exclue.

Il s'adresse à des étudiants de 3^e cycle et à des chercheurs qui y trouveront rassemblées des considérations structurales et mécanistiques importantes pour la compréhension de la chimie des carbanions.

D. Bernard.

Chemical process economics, 2nd edition,
par J. Happel et D. G. Jordan,
publié par Marcel Dekker, New York, 1975; 511 p.;
\$ 19,75.

Ce volume veut être un manuel de travail destiné à assister l'étudiant ou l'ingénieur lors d'études économiques liées à l'industrie chimique. (Étude de rentabilité d'un nouveau produit, d'un nouveau procédé, de l'implantation d'un nouvel atelier, ...).

Cet ouvrage, avant tout pratique, est plus le fruit de l'expérience des auteurs, que l'exposé de considérations théoriques et abstraites; on peut le diviser en 5 grandes parties :

Le premier chapitre, qui sert d'introduction, précise les données du problème et les limites des solutions possibles.

Les trois chapitres suivants posent le problème qui consiste à effectuer une évaluation économique à partir d'une situation quelconque. Les chapitres 5 et 6 donnent les moyens et apportent les méthodes pour résoudre les problèmes posés précédemment. Les chapitres 7 et 8 traitent de situations concrètes qui sont considérées dans leur ensemble, puis examinées point par point. Enfin, la dernière partie est constituée par des appendices qui concernent les outils mathématiques et économiques qu'il est nécessaire de posséder pour aborder ces problèmes (somme de séries, méthodes d'approximation, actualisation...).

Des applications numériques sont proposées à la fin de chaque chapitre.

Globalement le but de cet ouvrage est de mettre à la disposition du lecteur une méthode logique pour aborder les problèmes économiques. Il est en effet de plus en plus nécessaire pour l'ingénieur et le technicien, à côté de ses connaissances techniques, d'être capable d'appréhender les facteurs économiques qui sont prépondérants, dans le choix et l'élaboration des procédés industriels.

D. Bernard.

Amine oxidases and methods for their study,
par R. Kapeller-Adler,
publié par Wiley-Intersciences éd.

Les amines oxydases catalysent la désamination oxydative des amines aliphatiques avec production d'un aldéhyde et de peroxyde d'hydrogène tandis que l'azote est éliminé sous forme d'ammoniac. Ces enzymes sont très répandues dans la nature puisqu'on les rencontre aussi bien chez certaines bactéries que chez les végétaux et les animaux.

Cependant, celles dont l'intérêt est le plus évident interviennent dans le catabolisme de médiateurs chimiques aminés tels que les catécholamines (adrénaline, noradrénaline, dopamine), la sérotonine (5-hydroxytryptamine) ou l'histamine, toutes substances dont le rôle est fondamental dans le fonctionnement des organismes supérieurs, notamment au niveau du système nerveux.

L'ouvrage s'intéresse tout d'abord à la molécule de protéine enzymatique quant à sa structure puis, à la régulation de son activité, domaines initialement différents mais dont les récentes théories *conformationnelles* ont fait deux aspects tout à fait connexes. Il aborde ensuite le redoutable problème de la classification de cette famille d'enzymes dont la division, classique depuis Zeller (1940), en monoamine oxydases et diamine oxydases n'a pas résisté à l'épreuve des faits expérimentaux, cédant la place à la classification de Blaschko (1959) fondée non plus sur la spécificité de substrat mais sur celle des inhibiteurs.

Après une abondante étude monographique consacrée aux diverses enzymes isolées, ou caractérisées, l'ouvrage se poursuit par une deuxième partie exposant les méthodes analytiques qui s'y rapportent. Ajoutons que le livre de Madame Kapeller-Adler ne comporte pas moins de 1 093 références bibliographiques et que c'est dans sa spécialité une véritable somme qui intéresse non seulement les enzymologistes mais l'ensemble des biochimistes et des pharmacologistes.

P. Rossignol.

Les oxydes des métaux de transition,
par John B. Goodenough,
publié par Gauthier-Villard, Paris, 1973; 364 p.; 180 F.

Les oxydes des éléments de transition constituent pour le chimiste le physicien, l'ingénieur, une classe de matériaux dont l'importance n'est plus à démontrer. Leurs propriétés électriques, magnétiques, optiques, catalytiques notamment, sont spécialement intéressantes; aussi, les recherches concernant la structure de ces composés et les relations structure-propriétés sont-elles très nombreuses.

L'ouvrage du Dr Goodenough vient à point pour rassembler de façon rationnelle des informations jusqu'ici très dispersées. Il a surtout le mérite de présenter de façon claire des notions théoriques qui

peuvent rebouter bien des chimistes. Les concepts modernes de la liaison chimique y sont confrontés systématiquement à de nombreux résultats expérimentaux, y compris les plus récents.

L'objectif de l'auteur est d'abord très clairement décrit dans une introduction dont la concision est admirable pour un sujet d'une telle complexité. Il s'agit d'établir une relation structure-propriétés physiques-composition chimique, ce qui requiert une description adéquate des électrons externes. Cette description repose actuellement sur deux théories limites : la théorie du champ cristallin où l'électron est supposé localisé et la théorie des bandes qui postule la délocalisation des électrons. La question fondamentale posée par l'auteur est celle de l'état thermodynamique des électrons externes. Existe-t-il un seul état thermodynamique et deux théories limites ou deux états thermodynamiques (un état localisé, un état collectif) avec une transition entre les deux ?

L'auteur préconise la construction d'un diagramme de phase phénoménologique au moyen de trois paramètres :

deux variables physiques, la température et le nombre d'électrons par orbitale dégénérée intervenant dans les interactions ; un paramètre phénoménologique b qui mesure la force de ces interactions entre électrons d relatifs à des atomes ou ions voisins.

Pour relier ce diagramme de phase phénoménologique à un diagramme de phase plus conventionnel, il faut connaître la relation entre b et une variable physique donnée pour chaque application considérée. Pour construire le diagramme de phases, il est nécessaire de passer en revue les concepts essentiels et les hypothèses entrant dans les deux théories limites.

La méthode utilisée pour l'étude des électrons collectifs (1^{er} chapitre) est celle de Hartree Fock. L'approximation de l'électron quasi lié permet d'introduire une énergie de transfert b qui mesure empiriquement l'importance des interactions entre atomes métalliques voisins. L'intérêt de ce paramètre réside dans le fait qu'il est utilisable aussi bien dans le cas des électrons collectifs que dans celui des électrons localisés. Un autre chapitre est consacré aux électrons localisés. L'auteur insiste sur les corrélations de spin susceptibles de donner naissance à un ordre magnétique à grande distance et analyse l'effet Tahn-Teller dans toutes ses conséquences cristallographiques ou magnétiques.

Dans le troisième chapitre sont rassemblés des diagrammes de corrélations électroniques pour les structures cristallines les plus usuelles : NaCl, ReO_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, pérovskite, rutile. L'auteur y distingue deux classes d'oxydes selon que les interactions cation-cation s'exercent directement ou par l'intermédiaire des anions. Quand les oxydes sont métalliques, les bandes de conduction correspondantes relèvent exclusivement du sous-réseau cationique dans le premier cas, ou de l'ensemble du réseau dans le deuxième. En outre, l'auteur examine systématiquement les critères physiques permettant de distinguer les électrons d localisés des électrons collectifs.

Le dernier chapitre est consacré aux applications et couvre plus de la moitié de l'ouvrage. Il traite des oxydes suivants :

monoxydes des éléments de transition,

sesquioxides de la première série de transition,

oxydes à structure spinelle,

dioxydes à structure rutile,

autres oxydes (système $\text{V}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ et bronzes de vanadium).

Cet ouvrage n'est pas de lecture facile. Mais, il apportera aux physiciens du solide, aux chimistes et aux ingénieurs un outil théorique puissant, tout en leur fournissant une documentation très importante (près de 700 références). Il faut également souligner la qualité de la traduction de Monsieur André Casalot. Ce livre sera donc indispensable à tous les chercheurs et ingénieurs s'intéressant aux solides inorganiques. *F. Bozon-Verduraz.*

Gmelin handbook of inorganic chemistry. 8^e Édition. Vol. B-5 : Argent ; composés organométalliques et sels d'argent des acides organiques, publié par le « Gmelin Institute for Inorganic Chemistry of the Max-Planck Society, 1975 ; 188 p. ; 44 fig. ; broché : D.M. 322 ou U.S. \$ 132.

La chimie proprement minérale de l'argent a été traitée dans le volume B-1 à B-4 inclus ; quant à ses composés de coordination ils paraîtront en 1976 dans le volume B-6.

Le présent volume B-5 est consacré aux dérivés organométalliques de l'argent et à ses sels des acides organiques simples.

Les espèces organo-métalliques à liaison σ , tels que les composés alkyl-, alkenyl-, alkynyl et aryl-argent sont traités dans les 25 premières pages. Comme ce sont des corps thermiquement instables et photosensibles dont la décomposition se fait suivant un mécanisme radicalaire, ils interviennent souvent en chimie préparative et il était bon de recenser les données relatives à ces produits.

On trouve ensuite quelques pages consacrées à ce que l'on sait

des dérivés isonitriles et carbonylés, mais la part la plus importante (95 pages) de la première partie est utilisée à l'étude des complexes π à coordinats non saturés cycliques ou acycliques. La formation de ces complexes intervient dans la séparation, la caractérisation et l'identification de composés insaturés tels que les terpènes et autres produits naturels ; leur différence de stabilité a été mise à profit pour la séparation ou la purification d'hydrocarbures insaturés. Ce sont de telles propriétés qui en ont motivé une étude plus approfondie.

Les 70 dernières pages de ce tome sont entièrement consacrées au formiate, à l'acétate et à l'oxalate d'argent : les préparations, les propriétés physiques et thermodynamiques, les caractéristiques optiques et magnétiques, la solubilité dans l'eau et dans divers solvants, la réactivité chimique, etc..., y sont étudiées en détail. On y trouve à la fin les sels d'argent des acides carboxyliques saturés, non saturés et aromatiques ainsi que leurs dérivés halogénés, hydroxylés et nitrés. La bibliographie, placée comme d'habitude derrière chaque paragraphe, est d'accès aisé ; elle a été faite jusqu'au début 1974 ; la lecture du texte lui-même — en allemand — est facilitée par des sous-titres en anglais et une rédaction très claire. Les auteurs de ce volume : Buchsler, Füssel, Katscher et Keim se sont parfaitement coordonnés au style et à l'esprit des autres auteurs des « Gmelin ». Ce volume s'ajoute à cette collection prestigieuse ; il rendra les plus précieux services à tous ceux qui s'intéressent à cette chimie un peu particulière de l'argent ; ils y trouveront l'essentiel et surtout une bibliographie critique à jour, irremplaçable, et qui leur épargnera beaucoup de temps.

Guy Pannetier.

Gmelin handbook of inorganic chemistry. 8^e Édition. Volume 22. Tome 4. Composés azotés du bore, publié par le « Gmelin Institute for Inorganic Chemistry of the Max-Planck Society », 1975 ; 360 p. ; 13 fig. ; broché : D.M. 586 ou U.S. \$ 252.

Le premier ouvrage sur le bore paru dans le Gmelin handbook date de 1926 ; il a fallu le compléter par un second en 1954 ; depuis la chimie du bore aussi bien minérale qu'organique, a connu une telle expansion et une telle floraison de découvertes qu'il a fallu éditer un 3^e tome en 1973, puis deux autres en 1974 ; le mouvement ne cessant de s'amplifier, ce tome-ci, le n° 4 du volume 22, a paru en mai 1975. Il traite des composés de l'azote et du bore et de leurs dérivés qui contiennent soit des atomes de bore isolés, soit de ceux qui ont au moins une liaison σ B-N ; on y trouve donc aussi bien des composés à chaîne linéaire que des systèmes cycliques pourvu que ceux-ci contiennent soit du bore, soit de l'azote et d'autres éléments non métalliques à l'exception de ceux avec du S ou du Se qui ont été traités dans le tome 3 ; ceux qui contiennent du carbone ont été traités dans le tome 1 ; quant à ceux qui possèdent aussi de l'oxygène, ils seront traités dans d'autres tomes en préparation pour 1976.

Les composés à chaîne ouverte — à l'exception des imino-, azido- et hydrazinoboranes — sont étudiés dans l'ordre décroissant du nombre d'atomes d'azote individuels liés à un atome central de bore. Les pyrazolyl-boranes, leurs dérivés ioniques et toute leur chimie de coordination ont été laissés de côté et seront vus dans le tome suivant. Cet ouvrage se décompose de la façon suivante : le composé de base, le tris-amino-borane $\text{B}(\text{NH}_2)_3$ est d'abord étudié dans les 30 premières pages ; viennent ensuite 40 autres pages consacrées aux bis-amino-borane $\text{XB}(\text{NR}'\text{R}')_2$ ou $\text{X} = \text{H}, \text{Fe}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{N}_3, \text{CN}, \text{SCN}, \dots$, et aux bis-amino-organo-borane $\text{RB}(\text{NR}'\text{R}')_2$; la partie centrale, soit 130 pages environ, traite des monoamino-boranes et de leurs dérivés : amino-dihydro-boranes, amino-halogéno-boranes, amino-boranes avec des liaisons B-O et amino-organo-boranes du type $\text{RR}'\text{B} - \text{NR}'\text{R}'$ ou cycliques. On trouve ensuite un court chapitre sur les imino-, imido-, et hydrazino-boranes et le reste de l'ouvrage se termine sur les borazines simples ou substituées ainsi que sur les hétérocycles contenant d'autres éléments en sus du bore et de l'azote.

Cette suite d'ouvrages sur le bore et ses composés — où l'on peut trouver l'analyse de toute la bibliographie parue jusqu'en 1974 — est vraiment l'outil unique dont le spécialiste peut disposer. Nulle autre collection ne s'est encore intéressée à une telle monographie et ne l'a abordée de façon aussi complète ; on trouvera même dans ce dernier tome une discussion sur la nomenclature des espèces cycliques étudiées, car on trouve dans la bibliographie jusqu'à 5 ou 6 noms différents pour le même composé.

Cet imposant travail est le résultat de la collaboration de 2 rédacteurs : l'un, Buschbeck de Francfort et l'autre, Niedenzu de l'Université de Kentucky aux U.S.A. qui doivent être félicités pour leur concision, leur documentation et la clarté avec laquelle cette complexité de produits est présentée.

Il est inutile de dire quels services sont ainsi apportés aussi bien aux chercheurs qu'aux ingénieurs qui s'intéressent à de telles questions. *Guy Pannetier.*

Handbook of metal ligand heats and related thermodynamic quantities. 2^e édition,
par J. J. Christensen, D. J. Eatough et R. M. Izatt,
publié par Marcel Dekker, Inc. Prix : \$ 25 U.S.A.

Ce document de 500 pages contient toutes les valeurs numériques des fonctions thermodynamiques : enthalpie, entropie et constante d'équilibre pour un très grand nombre de corps minéraux et organiques. On y trouvera dans chaque cas les conditions dans lesquelles les déterminations ont été faites, les références auxquelles on les a empruntées, les réactions auxquelles elles sont associées, etc... La liste des références bibliographiques représente, à elle seule, une centaine de pages et permet aisément de remonter aux sources. En somme, un ouvrage utile pour le thermodynamicien d'abord, mais aussi pour l'ingénieur qui trouvera là les éléments nécessaires à ses calculs de génie chimique.

G. Pannetier.

Microprobe analysis,
par C. A. Andersen,
publié par John Wiley and Sons, London, 1973; in 8^o,
571 p.; £ 12,50.

Ce sujet a fait l'objet d'un ouvrage en collaboration internationale, sous la direction de R. Castaing, P. Descamp et J. Philibert, aux éditions Hermann, Paris, 1966 (Optique des rayons X et microanalyse). Le présent volume groupe 17 mémoires :

1. Instrumentation pour l'analyse de microéchantillons par des méthodes électroniques (R. Fitzgerald).
2. Principe des sources de rayons X et analyse quantitative par les électrons de microéchantillons (S. J. B. Reed).
3. Microscopie de surfaces par balayage à haute résolution par faisceaux d'électrons (A. M. Broers).
4. Application de la microanalyse électronique à l'électronique de l'état solide (D. B. Wittry).
5. Applications de la microanalyse électronique en géologie (K. Keil).
6. Applications à la céramique et à la technologie des verres (W. T. Kana).
7. Applications à des objets biologiques (W. L. Robison).
8. Applications à des produits pulvérulents (M. Bayard).
9. Applications de la spectroscopie des rayons X mous à l'étude des liaisons chimiques (F. W. White).
10. Applications de la cathodoluminescence à l'analyse de microéchantillons (R. Kniseley et F. C. Laabs).
11. Étude pratique de la diffraction des rayons X selon la technique de Kassel (H. Kakowitz).
12. Instrumentation pour la microanalyse au moyen de lasers (L. Harding-Barlow, K. G. Snetsinger, K. Keil).
13. Applications de la microanalyse par lasers en géologie (K. Keil et K. G. Snetsinger).
14. Applications à du matériel biologique (L. Harding-Barlow et R. C. Rosan).
15. Analyse de métaux (M. Margoshes).
16. Instrumentation pour la microanalyse par des ions (C. F. Robinson).
17. Méthodes analytiques et applications de la microanalyse par les ions à la spectrométrie de masse (C. A. Andersen).

L'intérêt de ces méthodes microanalytiques rapides est illustré par la table 2 (p. 205) qui donne la liste de plus de 140 nouveaux minéraux, d'origine terrestre, lunaire, météoritique, qui ont été découverts et décrits dans ces dernières années au moyen de la microanalyse aux rayons X. L'étude des alliages a bénéficié dans les mêmes proportions de ces mêmes techniques (Chapitre 4).

Les industries du verre, de la céramique, voire l'archéologie, ont de même progressé. Les dimensions des liaisons Si-O, Al-O dans les cristaux, ont de même pu être précisées (Chapitre 9).

Andersen et ses collaborateurs appartiennent à des laboratoires américains, appartenant à des Universités, à la NASA, à l'énergie atomique, à diverses industries. Une exception : Reed est un géochimiste australien de Canberra.

L. Genevois.

Bilayer lipid membranes theory and practice,
par H. Ti Tien,
publié par Marcel Dekker, New York, 1974; 655 p.;
\$ 39,50.

Ce livre est en fait un gros mémoire, relatant un grand nombre de tâtonnements, pour étudier expérimentalement les propriétés de tous ordres des membranes à couches doubles : chimie, tension

superficielle, thermodynamique et stabilité, propriétés optiques et épaisseur, propriétés électriques (conductivité, capacitance, potentiels), perméabilité à l'eau, aux substances dissoutes, aux ions, effet antibiotique, processus électroniques, effets quantiques, c'est-à-dire photoélectriques, réduction photoélectrique, spectroscopie, sensibilité à la lumière; enfin description des microvésicules biologiques (liposomes) comme application de ces notions. Les méthodes expérimentales d'étude, souvent nouvelles, sont groupées en un dernier chapitre de plus de 100 pages. La bibliographie — dont l'auteur souligne qu'elle est restreinte à un petit nombre de mémoires arbitrairement choisis — comporte 625 numéros, dont un se rapporte aux auteurs français Lussan, Hon, Bothorel (1949), et cela pour le seul dernier chapitre; les dix premiers chapitres comportent chacun de 18 à 266 références.

Les applications biologiques sont nombreuses, chloroplastes, cellules et fibres nerveuses, mitochondries, hématies, etc...

Cet ouvrage sera utile à ceux qui veulent avoir une idée de la chimie physique de la cellule, au moins de certains des problèmes de la cellule vivante.

L. Genevois.

Les états excités des molécules polyatomiques,
par Melvin B. Robin,
publié par Academic Press (2 volumes). Volume I : 1974;
Volume II : 1975.

Le livre débute par une préface écrite par un spécialiste remarquable des états excités, W. C. Price du King's College de Londres. Le volume I est tout d'abord consacré aux aspects théoriques de l'excitation moléculaire : classification des transitions moléculaires, calculs sur les états de Rydberg et de Valence. Des questions plus délicates et moins connues, comme les excitations collectives (plasmons) ou les « antirésonances » sont également traitées. L'aspect expérimental est plus largement développé que l'aspect théorique en particulier, la spectroscopie photoélectronique, les effets d'élévation de pression sur les spectres ultra-violet, les spectres de l'U.V. du vide en phases condensées (excitons), la spectroscopie d'impact électronique et l'instrumentation (sources, solvants, spectromètres, polariseurs, cellules d'absorption, spectrométrie de dichroïsme circulaire au linéaire...), Le volume I se termine par un exposé des résultats acquis dans divers composés (absorbants) saturés : alcanes, halogénures d'alkyle, composés des groupes III, IV, V et VI (eau, alcools, éthers, composés soufrés, silanes...). Les spectres d'impact électroniques sont comparés aux spectres d'absorption U.V. ou X.

Le volume II présente les derniers résultats relatifs aux spectres des composés insaturés ou biochimiques. Un chapitre est consacré aux molécules possédant une double (ou triple) liaison : alcènes et dérivés, cétones, imines, nitriles, ...

L'auteur étudie ensuite les composés suivants : amides, acides, esters ou polyènes. Les spectres des aromatiques et de quelques systèmes inorganiques sont étudiés en phase vapeur et dans quelques matrices : Ar, N₂, Xe.

Le livre se termine par un addendum corrigeant quelques erreurs du Tome I et présentant une bibliographie valable jusqu'au début de 1974.

L'auteur a effectué un énorme travail de mise à jour sur les états excités des molécules. Cette encyclopédie des spectres des molécules polyatomiques constitue une contribution importante à l'étude des grosses molécules, M. B. Robin a rassemblé et comparé un grand nombre de spectres. Ce livre peut être considéré comme un guide précieux pour tous ceux qui s'intéressent à l'architecture électronique des molécules et aux états électroniquement excités qui leur sont associés.

J. Lebreton.

Gas and liquid chromatography abstracts,
par C. E. H. Knapman, R. J. Maggs,
publié par Applied Science Publishers, Barking, Essex,
Angleterre; £ 12 pour l'année 1975.

Ce nouveau périodique, spécialisé dans les mémoires de chromatographie, se recommande par l'extrême clarté de la présentation, la brièveté des analyses (2 à 6 lignes), les index d'auteurs et de sujets, ce dernier très détaillé.

Beaucoup d'analyses portent la référence à l'analyse des Chemical Abstracts (quand il s'agit d'un périodique peu répandu dans les laboratoires de chimie).

Ce périodique sera commode dans les laboratoires recevant déjà beaucoup de périodiques (notamment Analytical Abstracts, Journal of Chromatography Science, etc...). J'ai trouvé 2 références françaises sur 240 analyses.

L. Genevois.

Fortschritte der chemie organischer naturstoffe. Progress in the chemistry of organic natural products, par W. Herz, M. Grisebach, G. W. Kirby, publié par Springer-Verlag, Wien New York, 1973 ; Tome 30 ; VIII, 666 p. ; 28 fig. ; D.M. 225.

Ce trentième tome de la célèbre collection fondée par L. Zechmeister en 1938, a un volume double du tome 25, 1967, ce qui traduit l'accélération des recherches dans le monde.

Il apporte des résultats sensationnels sur des groupes entièrement nouveaux de substances totalement inconnues chimiquement il y a peu d'années, et pourtant fondamentales en biologie. L. Jaenicke et D. G. Muller (Cologne) décrivent les substances qui attirent les gamètes chez les champignons des genres *Mucor* et *Allomyces*, et chez les algues brunes *Ectocarpus*. La sirénine des *Allomyces* a été isolée, identifiée à un dérivé du cisfarnésylpyrophosphate, ayant le noyau du 4-carène ; elle a été reproduite de synthèse dès 1970, par deux équipes ; la formule $C_{15}H_{24}O_2$ se rapproche beaucoup de celle de l'acide abscissique, la plus remarquable hormone du monde végétal. L'ectocarpène qui attire les gamètes mâles des *Ectocarpus* est un dérivé du cycloheptane en $C_{11}H_{16}$, la *n*-buténylcycloheptadiène, dont toutes les doubles liaisons sont *cis*. Chez les algues voisines *Dictyopteris*, une série de carbures, les *Dictyoptérènes*, tous insaturés, ramifiés, ont les mêmes fonctions. Chez les Fucus, un carbure plus simple en C_9 , un octatriène. Chez les hépatiques, spécialement *Sphaerocarpus donnelli*, la substance attractive est un polypeptide riche en sérine. Ainsi la même fonction biologique est remplie par des substances très différentes.

J. Polonsky (Gif-sur-Yvette) a groupé en 50 pages les structures des substances amères des Simarubacées, les quassinoides, dont la quassine, la limonine, sont les principaux types ; ce sont des triterpènes, généralement tétracycliques, avec un groupe γ -lactone : 775 formules sont nécessaires pour décrire ce groupe et ses dérivés.

B. Franck et H. Elasch (Münster) décrivent les ergochromes, retirés de l'ergot du seigle, des lichens, des champignons ; ce sont des dérivés souvent très compliqués de polyphénols.

H. D. Locksley (Salford) a besoin de plus de cent pages pour décrire les biflavanoïdes et leurs glucosides, 133 formules, en outre 42 tableaux de formules donnent les multiples aspects de ces substances retirées de plus de 12 familles végétales, utilisées en pharmacie.

W. Keller-Schierlein (Zurich) décrit en 130 pages beaucoup de nouveaux antibiotiques « macrolides » : erythromycine, carbomycine, lucensomycine, primycine, borrelidine, zéaralénone, mycosamine, perossamine. De nouveaux sucres apparaissent dans ce groupe.

M. J. Cormier, J. E. Wampler et K. Hori (Athens, Georgie) résument en 55 pages les aspects chimiques de la bioluminescence. Ce sujet a déjà une mise au point assez récente « Bioluminescence in Progress » édité par E. M. Johnson et Y. Hamed, publié par Princeton University Press, 1966. Les auteurs citent 149 mémoires, presque tous parus entre 1961 et 1971.

La luminescence apparaît chez des êtres très variés : bactéries, protozoaires, Coelentérés (12 genres au moins), Crustacés, Vers, Mollusques, Poissons, Insectes. Il s'agit chaque fois d'oxydation, par l'oxygène atmosphérique, ou l'eau oxygénée. 64 molécules susceptibles de s'oxyder sont décrites, généralement azotées ; dans certains cas des aldéhydes interviennent. La base de Schiff formée avec l'isobutyraldéhyde et la 2-aminopyridine est luminescente. Biologiquement, des aldéhydes à longue chaîne interviennent. La synthèse totale de la luciférine de *Cypridina hilgendorffii*, ostracode japonais, a été publiée par des chimistes japonais en 1966. La bioluminescence bactérienne exige un enzyme luciférase (P.M. 80 000), un mono-nucléotide flavinique réduit, de l'oxygène moléculaire, et un aldéhyde à longue chaîne. L'émission de quanta de lumière visible est un problème encore en suspens quant à son mécanisme intramoléculaire. R. Tschesche et G. Wulff (Bonn) ont besoin de 144 pages, 617 références, pour décrire le progrès de nos connaissances sur les saponines ; 455 substances sont figurées par des formules. Cet énorme travail a été accompli de 1961 à 1971.

L. Genevois.

Structure and bonding 20 biochemistry, par A. S. Mildvan et C. M. Grisham ; H. P. C. Hogenkamp et G. M. Sando, W. T. Oosterhuis, A. Trantwein, publié par Springer, Berlin-Heidelberg, 1974 ; LV, 167 p. ; D.M. 66.

Les deux premiers auteurs traitent en 21 pages du rôle des cations bivalents dans le mécanisme des réactions de transfert enzymatiques des groupes phosphorylés et nucléoprotéiques. Les ions Mg^{++} , Mn^{++} , Zn^{++} sont connus de longue date comme indispensables aux phosphorylations, aux transferts du groupe phosphorylé qui jouent un rôle

fondamental dans le métabolisme glucidique animal et végétal. Les auteurs proposent des mécanismes ingénieux, fondés sur les dimensions moléculaires, les transferts d'électrons, tenant compte des données cristallographiques, de la structure et de la composition en aminoacides, des synthèses, de la résonance magnétique nucléaire dans le cas d'enzymes du *Staphylococcus* : nucléase, pyruvate kinase, phosphoglucomutase (88 références).

Les deux auteurs suivants consacrent 34 pages à la réduction enzymatique des ribonucléotides en 2-désoxyribonucléotides, NADPH apportant H, une thiorédoxine réductase réduisant la thiorédoxine, qui sert de substrat à la ribonucléotide réductase (158 références). William T. Oosterhuis décrit l'état électronique du fer dans quelques composés naturels : diverses transferrines, myoglobine, hémine, peroxidase du cytochrome C, etc... en utilisant les spectres Mössbauer (16 figures, 42 pages).

Alfred Trautwein reprend la spectroscopie Mossbauer sur les hèmes liés à des protéines ; 31 figures traduisent la complexité du phénomène (66 pages, 116 références).

Calcul des orbites moléculaires, pour MbCO, HbCO, description précise des structures moléculaires.

Utilisation de la méthode nouvelle de Parak, Mössbauer et Hoppe (1970), se fondant sur les spectres aux rayons X et la valeur élevée de la diffraction par les atomes de ^{57}Fe .

L. Genevois.

Stable isotope geochemistry, par Jochen Hoefs, publié par Springer, Berlin-Heidelberg, 1973 ; IX, 140 p. ; D.M. 39.

Ce tome 9 de la collection « Minerals, Rocks, inorganic Materials » est une introduction à la géologie des séparations isotopiques. Tous les atomes constituant de nos roches sont des mélanges d'isotopes stables (H et D, ^{16}O et ^{18}O , ^{12}C et ^{13}C , ^{32}S et ^{34}S , etc...). Une simple évaporation d'une masse importante d'eau laisse un résidu enrichi de façon mesurable en eau lourde. Des monographies spéciales ont été consacrées, dans la même collection, aux isotopes de Pb (B. R. Doe, 1970, tome 3) et de Sr (G. Faure et J. L. Powell, 1972, tome 5). L'auteur cite plus de 500 mémoires datant de moins de 20 ans, empruntés presque tous aux périodiques anglais (les travaux russes ne sont cités que lorsqu'ils paraissent dans un périodique de langue anglaise). Le rapport H/D a servi à Craig à montrer la rareté des eaux juvéniles dans les fumerolles volcaniques. Le taux de ^{18}O des carbonates d'origine animale a permis de préciser les paléoclimats. Le taux de ^{34}S dans les sulfates des dépôts varie avec l'âge des sédiments, les sulfates permien étant anormaux. Le taux de ^{13}C est plus élevé dans les plantes aquatiques et les animaux marins, sauf dans les lipides. Le méthane naturel est pauvre en ^{13}C . Les charbons ont le même rapport $^{13}C/^{12}C$ que les végétaux terrestres. L'ouvrage comporte 47 paragraphes, chacun traitant d'un problème, dont nous ne donnons ici que quatre exemples.

Ce traité d'un format commode se veut, d'après l'auteur lui-même, être une initiation à des méthodes modernes d'études des roches et des constituants de notre monde terrestre, lunaire, cosmique (météorites, tektites). Son format lui interdit d'être exhaustif, mais lui permettra d'introduire les étudiants dans un monde de techniques nouvelles, dont les résultats sont parfois incertains, parfois nouveaux et révélateurs. L. Genevois.

The physical chemistry of dye adsorption, par I. D. Rattee et M. M. Brever, publié par Academic Press, London, 1974 ; 323 p. ; £ 8,60.

Le premier des auteurs (I. D. R.) appartient au laboratoire de chimie des colorants de l'Université de Leeds (Angleterre), le second (M. M. B.) au laboratoire de recherches de la Société Unilever, à Isleworth, Middlesex.

Ce livre voudrait faire une synthèse de la théorie et de la pratique ; malheureusement, il se limite, dans ses références, aux travaux parus dans ses 20 dernières années, en anglais.

Le chapitre 1 décrit la double couche électrique de Gouy, l'équilibre de Ronnan, les dipôles de Debye, sans aucune indication de date, sans aucune référence aux travaux originaux. Il indique sommairement que l'eau est un milieu « hautement structuré », sans préciser quelques-unes au moins des hypothèses qui rendent compte des multiples anomalies de l'eau, de la dissociation des sels et de la solvation des ions.

Au chapitre 2, adsorption des colorants, apparaissent pêle-mêle les équations des isothermes selon Langmuir, selon Freundlich, selon Temkin, selon Brunauer, Emmett et Teller, sans aucune donnée expé-

rimentale, sans indiquer que chacune de ces équations représente des étapes différentes de la pensée scientifique. La cinétique (Chapitre 3) est traitée par une avalanche d'équations différentielles (171) et de nombreuses figures (39), en partant des phénomènes de diffusion; l'accord entre théorie et pratique ici est bon, et ce chapitre riche en données expérimentales est l'un des meilleurs.

Les colorants en solutions (aqueuses) apparaissent au chapitre 4; les auteurs préviennent qu'il ne s'agit pas de solutions « idéales »; il y a souvent formation d'agrégats. L'adsorption sur protéines et polyamides (chapitre 5) confond les kératines, la laine, qui sont fortement chargées électriquement, et les nylons, qui n'ont aucune charge électrique, et s'apparentent à la soie naturelle (fibroïne) d'ailleurs omise (comme les cuirs). Rien sur Pauli (1933), qui a donné un excellent tableau de la réactivité des protéines, ni sur Udy (1953) qui dose les aminoacides basiques des protéines végétales par fixation de colorants acides. Les auteurs énumèrent les aminoacides de la laine sans donner leurs proportions. Ils omettent la possibilité de faire apparaître par réduction des SH, colorables par les sels de tétrazolium, procédé utilisé par les coiffeurs dans les permanentes à froid. Ils omettent la réaction des colorants ayant un halogène actif (fluoro-dinitrobenzène, etc...). Rien sur les travaux de Micheel, Zahm, etc... Les substrats cellulose font l'objet du chapitre 6; la fixation de leucodérivés, suivie de réoxydation en colorants insolubles, y est décrite; la formule développée du colorant joue ici un grand rôle. Les colorants non ioniques, souvent employés en solutions organiques, précieux pour les esters cellulose, les polyéthylènes, occupent le chapitre 7. En 8, on revient aux colorants de la cellulose, cette fois ceux qui réagissent chimiquement. Le dernier chapitre traite des relations entre théorie et pratique, sans aucun exemple, en dix pages. Louis Genevois.

Science et technologie pour l'énergie. Problèmes et perspectives,
publié par l'O.C.D.E., Paris, 1975; 273 p.; prix: 35 F, 3,50 £, 8,75 \$.

La nécessité de gérer l'énergie et les autres ressources de façon plus rationnelle, globale et dans une perspective à long terme est soulignée dans le rapport que vient de publier l'O.C.D.E. sous le titre « Science et Technologie pour l'Énergie ». Ce rapport est le fruit des travaux d'un Groupe ad hoc du Comité de la Politique Scientifique et Technologique de l'Organisation et de la Direction de la Science, de la Technologie et de l'Industrie. Le rapport a largement contribué à l'analyse scientifique et technologique à laquelle s'est livrée l'O.C.D.E. dans le cadre de son étude sur l'évolution des ressources énergétiques pendant les dix années à venir (*).

Dans la préface du rapport, le Professeur Umberto, Colombo (Italie), Président du Groupe ad hoc, note que s'il ne dépendait que de la science et de la technologie, le monde industrialisé aurait les moyens de lutter efficacement contre la crise énergétique et de mettre un terme à la détérioration de sa force économique. Les chapitres techniques du rapport en apportent la démonstration en montrant que pour des prix du pétrole situés entre 4 et 7 dollars le baril, nos moyens techniques nous permettraient de mettre en exploitation des sources nouvelles de pétrole et d'autres combustibles fossiles. Ces sources sont suffisamment importantes pour modifier grandement la situation énergétique tout entière et n'entraînent pas en ligne de compte ni financièrement ni techniquement avant 1973. Le rapport explore également les perspectives de développement pour l'énergie nucléaire ainsi que pour des sources d'énergie moins classiques telles que l'énergie géothermique, l'énergie solaire, l'énergie des marées, l'utilisation des combustibles dérivés de matières organiques et de déchets.

Le rapport estime que nombre de changements suscités par la crise du pétrole ont « toutes chances de demeurer permanents ou du moins de durer beaucoup plus longtemps que la crise présente. Cela s'applique aux changements relatifs à l'innovation industrielle, à la substitution de certains matériaux à d'autres, à certaines modifications dans la structure globale de l'industrie sur le plan national et international. Cela s'applique aussi aux changements géopolitiques et internationaux dans l'équilibre des forces que la crise du pétrole promet d'entraîner, changements très complexes et qui, en dernière instance, pourraient bien ne pas être tous favorables aux plus grands exportateurs de pétrole d'aujourd'hui ».

Le rapport se compose de trois parties, où sont analysés en détail les problèmes que soulèvent l'élaboration et la mise en œuvre d'une politique de recherche scientifique et technique couvrant tous les aspects de l'énergie.

La première partie rappelle la place essentielle qu'occupe l'énergie dans le développement des sociétés, les liens qu'elle entretient avec

les autres ressources naturelles et l'environnement, ainsi que les aspects internationaux des problèmes énergétiques.

La deuxième partie, qui constitue l'essentiel du rapport, analyse les problèmes scientifiques et technologiques qui se posent et les possibilités qui s'offrent en matière de production, de transformation, et d'utilisation des sources énergétiques traditionnelles et nouvelles. Il fait le point des sciences et des technologies intéressant l'énergie et précise les secteurs dans lesquels la recherche-développement paraît le plus nécessaire ou le plus rentable.

La troisième partie examine et analyse les programmes présents et projetés en matière de recherche-développement relatifs à l'énergie et aux investissements dans les pays membres. Elle étudie également différents secteurs pour lesquels la coopération apparaît désirable, et passe en revue les moyens grâce auxquels la recherche-développement dans les pays industrialisés pourrait contribuer à la solution des problèmes de l'énergie dans les pays en voie de développement.

Rhéologie expérimentale des polymères à l'état fondu,
par Jean L. Leblanc,
publié par les Éditions Eyrolles, Paris, 1974; 1 vol. 240 p.

Il existe peu d'ouvrages, surtout en langue française, qui abordent les problèmes de la rhéométrie des polymères fondus, de la détermination expérimentale, des caractéristiques rhéologiques de ces matériaux, en vue de leurs applications aux divers procédés de mise en œuvre des matières plastiques. L'ouvrage de J. L. Leblanc consacre ses 240 pages à l'étude de ces problèmes.

Il comporte schématiquement trois parties :

une introduction de rhéologie décrivant succinctement les types de comportements des polymères, et les écoulements de base (Poiseville, Covette, Weissenberg);

une description précise des rhéomètres classiques utilisés dans l'industrie et la recherche, qui constitue le corps de l'ouvrage et qui présente notamment une douzaine d'appareils à capillaires et six instruments à corps tournant;

une étude plus fondamentale de la viscoélasticité (linéaire et non linéaire) des polymères fondus, présentant à la fois les notions théoriques usuelles, telles que l'énergie d'activation d'écoulement et le volume libre et leur utilisation dans le traitement de phénomènes typiques de mise en œuvre comme le gonflement de jonc et la rupture de fusion.

Par la simplicité et la clarté de l'exposé, par son point de vue résolument pratique et appliqué, ce livre devrait fournir un outil utile aux chercheurs et ingénieurs confrontés aux problèmes de l'établissement des paramètres rhéologiques des polymères en vue de leur mise en œuvre.

Advances in polymer science,
The entanglement concept in polymer rheology,
par William W. Graessley,
publié par Springer-Verlag, 1974; 1 vol.; 179 p.; 36 fig.;
\$ 27,80.

Ce seizième volume de la série *Advances in Polymer Science* est une revue très complète et approfondie (180 pages, 382 références bibliographiques) qui peut être considérée comme la suite de celle publiée en 1966 dans *Chemical Review* par Porter et Johnson. Il est consacré au problème, toujours actuel dans les thèmes de recherche en rhéologie des polymères, de la nature des enchevêtrements de chaînes macromoléculaires.

De façon à constituer un ensemble cohérent, Graessley présente d'abord les notions de base relatives à la statistique conformationnelle des polymères amorphes d'une part, à la rhéologie de ces matériaux (fonctions viscoélastiques) et aux modèles moléculaires dynamiques (modèles de Rouse et Zimm) d'autre part. En vue de dégager les caractères des enchevêtrements, considérés d'une façon générale comme interactions intermoléculaires affectant les mouvements à grande échelle des chaînes, il sélectionne les résultats expérimentaux les plus significatifs concernant les propriétés rhéologiques statiques et la partie terminale du spectre viscoélastique des polymères en solution concentrée, à l'état fondu et des réseaux faiblement réticulés. Cette synthèse est suivie d'une étude comparative des théories moléculaires des enchevêtrements, jusqu'aux plus récentes qui reposent sur une analyse topologique de ces interactions. L'influence de ces dernières sur les propriétés non linéaires (viscosité non newtonienne, forces normales) est également étudiée.

La valeur de ce travail tient en particulier dans la rigueur de la démarche intellectuelle suivie : partant de constatations expérimentales qui sont maintenant établies avec précision, il dégage les traits généraux qui caractérisent de façon sûre le phénomène d'enchevêtrement et souligne les insuffisances théoriques qui demeurent.

(* Perspectives Énergétiques jusqu'en 1985 (O.C.D.E., Janvier 1975).

Communiqués et informations

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

Vendredi 12 mars 1976, à 11 heures, à l'amphithéâtre de l'I.C.S.N.
M. A. Veyrières (Université Paris-Sud, 91405 Orsay) :
Synthèses d'oligosaccharides en rapport avec les substances spécifiques des groupes sanguins.

Mercredi 17 mars 1976, à 16 heures, à l'amphithéâtre de l'I.C.S.N.
M. J. Lhomme (Université de Clermont-Ferrand) :
Interactions moléculaires entre quinoléines antimalariales et purines et pyrimidines : synthèse et étude de modèles simplifiés du complexe chloroquine-ADN.

Réunion du Groupe Français des Argiles

La prochaine réunion aura lieu le mardi 16 mars 1976, à 9 heures, à l'Institut d'Astrophysique, 98, boulevard Arago, Paris 14^e.
La réunion a pour thème : *Problèmes posés par l'utilisation industrielle des argiles.*

Séminaires du Département de chimie organique de l'Université de Paris-Sud

Jeudi 18 mars 1976, à 17 heures, dans la Salle de conférences (Bt 409) du Centre d'Orsay, M. J. C. Chottard (Professeur à l'Université René-Descartes) :
Réactions sélectives induites par la proximité des réactifs au sein d'un complexe métallique.

Séminaires de chimie de l'E.N.S.C.P.

Le prochain séminaire aura lieu, à 16 h 30, le jeudi 8 avril 1976, à l'École, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie (Paris 5^e), Amphithéâtre B.
M. J. Odon (Université de Caroline du Sud,

U.S.A.) présentera la conférence suivante :
Nuclear magnetic resonance studies of organoboranes.

Communiqué de l'A.F.D.A.C.

A la demande de l'industrie, l'A.F.D.A.C. organise un cours de formation au « Wissesser line-formula notation » (W.L.N.). Ce stage aura lieu les 12, 13 et 14 avril 1976 de 9 heures à 18 heures, à l'A.F.D.A.C., 88, avenue Kléber, 75116 Paris.
Frais d'inscription : 500,00 F (550,00 F pour les non-adhérents à l'A.F.D.A.C.).

Rencontre annuelle 1976 de la Société Française des Thermiciens

La prochaine Rencontre annuelle de la S.F.T. aura lieu à Grenoble les lundi 24, mardi 25 et mercredi 26 mai prochains. Selon les souhaits formulés par la majorité des participants à la Rencontre 1975 à la Baule, elle aura pour thème :
Aspects thermiques des problèmes énergétiques actuels.

Cette Rencontre est non seulement ouverte aux Membres de la S.F.T., mais également à toutes les personnes intéressées. Ces trois journées seront consacrées aux aspects thermiques les plus récents des problèmes d'exploitation, de stockage, de transformation et de récupération de l'énergie dans le cadre de la politique actuelle sur les économies de consommation et le développement des nouvelles sources : notamment solaire et géothermique. Les personnes intéressées voudront bien s'adresser au Secrétariat Rencontre S.F.T. 76, à l'attention de M. T. Alleau, Service des transferts thermiques, Centre d'Études Nucléaires, B.P. 85, Centre de tri, 38041 Grenoble Cedex.

Journées de R.M.N. sur la Transformée de Fourier

Ces journées, organisées par Varian S.A., auront lieu au Centre de R.M.N. de l'Université Claude-Bernard (Lyon I), les 18, 19 et 20 mai 1976.

Programme et inscription : M. Courteix, Varian S.A., B.P. n° 12, 91401 Orsay Cedex. Tél. 907.78.26.

Colloques organisés par le G.F.P.

Le Groupe Français d'Études et d'Applications des Polymères, organise en 1976 les colloques suivants :

Colloque sur la polycondensation

Le Colloque sur la polycondensation se tiendra du 12 au 14 mai 1976 à Toulouse. Les divers aspects de la synthèse des polycondensats, de leurs modifications, de leur mise en œuvre et de leur caractérisation physico-chimique seront présentés au cours de conférences plénières données par MM. Minoux, Néel, Maréchal et Zalmansky. Les propositions de communications (titre, auteur, bref résumé) doivent être présentées au plus tard le 10 février 1976 au secrétariat du colloque.

Le montant des frais d'inscription s'élève à 120 F pour les membres du G.F.P. et à 180 F pour les non-membres. Les inscriptions à ce colloque doivent être envoyées le plus tôt possible à M. Gourdenne, Secrétariat du Colloque sur la Polycondensation, École Nationale Supérieure de Chimie, 118, rue de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex.

JEPO V

Les JEPO V auront lieu du 22 au 28 août 1976 au Lycée climatique de Font-Romeu (Pyrénées-Orientales). Selon la tradition, ces Journées ne comporteront pas de thème limitatif. Les personnes désireuses de participer à ces Journées sont priées d'envoyer, au plus tard le 29 février 1976, les propositions de communications et leur inscription au secrétariat des JEPO V : M. Gourdenne, École Nationale Supérieure de Chimie, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex.

Le Conseil d'Administration du G.F.P. souhaite vivement qu'il ne soit pas fait obstacle de la part des chefs de laboratoires à la participation de leurs collaborateurs aux JEPO. Ces réunions sont à plus d'un titre enrichissantes et, par les discussions fécondes auxquelles elles donnent lieu, elles contribuent largement à la formation des jeunes chercheurs.

Colloque et Assemblée générale 1976 du G.F.P.

L'Assemblée générale 1976 du G.F.P. se tiendra au Mans le 18 novembre 1976. Le Colloque organisé à cette occasion aura pour thème : *Polymères à haute valeur ajoutée*. Il aura lieu au Mans les 17, 18 et 19 novembre 1976.

Ce thème principal sera articulé sur les pôles d'intérêt suivants :

1. *Polymères à applications spéciales, et utilisation des polymères dans des conditions extrêmes.*
2. *Synthèse et application des polymères à utilisation bio-médicale ou pharmaceutique.*
3. *Polymères comportant des sites de réaction (synthèse, propriétés, applications).*

L'actualité chimique - Mars 1976

Comme dans les colloques précédemment organisés à l'occasion des Assemblées générales du G.F.P., l'accent sera mis aussi bien sur les recherches fondamentales réalisées dans le cadre du thème retenu, que sur les applications que peuvent susciter les polymères en question.

Les personnes désireuses de présenter une communication dans un des domaines mentionnés sont priées de s'adresser dès maintenant à M. C. Pinazzi, Laboratoire de chimie organique macromoléculaire, Faculté des Sciences, Route de Laval, 72000 Le Mans.

Le montant des frais d'inscription au colloque a été fixé à 100 F pour les membres du G.F.P. et à 180 F pour les non-membres.

Colloque sur les ions et paires d'ions dans les milieux non aqueux

Ce colloque, qui aura lieu à Heverlee, du 20 au 21 mai 1976, sous les auspices de l'Université Catholique de Louvain, sera consacré aux recherches théoriques et expérimentales sur les ions et les paires d'ions dans les milieux non aqueux (thermodynamique, cinétique et solvatation). Pour tout renseignement, s'adresser à : Dr H. Bankerckhoven, Symposium on ion-pairs, Department of Chemistry, 200-F Celestijnenlaan, 3030 Heverlee, Belgique.

IV^e Symposium sur les polymérisations cationiques

Ce colloque aura lieu, du 21 au 24 juin 1976, à l'Institute of Polymer Science d'Akron (Ohio). Les aspects principaux des polymérisations par ions carbénium, ou oxonium, ou immonium, des transformations chimiques par voie cationique, de la synthèse de copolymères greffés ou séquencés par voie cationique, seront discutés. 23 conférences sont prévues sur ces divers thèmes. Pour toute autre information et pour les inscriptions s'adresser à : Dr J. P. Kennedy, Institute of Polymer Science, The University of Akron, Akron, Ohio 44325 (U.S.A.).

3^e Salon technique International de la parfumerie, des cosmétiques et des produits d'hygiène

Il se tiendra du 6 au 10 juin 1977, à Paris, au Parc des Expositions de la Porte de Versailles. Plusieurs Journées scientifiques et techniques s'y dérouleront.

Le programme du S.I.C.A.P. 77 est centré sur les thèmes suivants :

Matières premières naturelles et de synthèse pour la parfumerie, les cosmétiques, la pharmacie, produits chimiques, organiques, minéraux, auxiliaires.

Laboratoires d'analyses et de contrôles.

Laboratoires de fabrication et conditionnement.

Matériels et équipements pour la recherche, le contrôle et la fabrication industrielle. Engineering.

Machines, produits, fournitures et équipements pour le conditionnement, l'emballage, le transport, la présentation, matériel promotionnel et publicitaire.

Renseignements et conditions de participation : I.D.E.X.P.O., M. Beaucourt, Commissaire Général, 116, avenue Aristide-Briand, 92220 Bagneux, Tél. 657.12.77 et 657.13.13, poste 22-26.

L'ultrafiltration, source d'économie, de qualité, moyen de dépollution

La Société Française de Filtration organise le 17 juin 1976 à l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques (E.N.S.I.C.) de Nancy, une Journée technique sur ce thème.

Le programme de cette Journée est le suivant :

9 heures, *Place de l'ultrafiltration dans les techniques de séparation par membrane* (M. le Professeur Nell, E.N.S.I.C.).

9 h 45, *Filtration et ultrafiltration : analogie et différence* (MM. Leclerc et Aptel, E.N.S.I.C.).

10 h 45, Pause.

11 h 15, *Membrane et appareil d'ultrafiltration : leurs applications dans la lutte antipollution* (M. Marze, Rhône-Poulenc).

11 h 45, *L'ultrafiltration des huiles de coupe* (M. Jacquemet, Rhône-Poulenc).

14 heures, *L'ultrafiltration dans l'industrie alimentaire* (M. Maubois, I.N.R.A.).

14 h 45, *L'ultrafiltration dans l'industrie papetière* (M. Pichon, Centre Technique des Industries du Papier, Carton et Celluloses).

15 h 30, Pause.

16 heures, *L'ultrafiltration dans l'industrie du cuir* (M. Vulliermet, Centre Technique du Cuir).

16 h 45, *L'ultrafiltration dans l'industrie pétrolière* (M. Defives, I.F.P. et M. Foucrac, Rhône-Poulenc).

Inscription et Secrétariat : M. Didier Roger, 116, avenue Aristide-Briand, 92220 Bagneux. Tél. 657.13.13, poste 22-24.

6^e Congrès international sur la catalyse

Nous rappelons que ce Congrès, organisé par The Chemical Society, sous l'égide de l'IUPAC, se tiendra du 12 au 16 juillet à l'Imperial College de Londres. Pour tous renseignements s'adresser au Dr. John F. Gibson, The Chemical Society, Burlington House, London W1 VOB, England.

2^e Conférence internationale sur la technologie des enduits organiques

Cette conférence, organisée par The State University of New York, se tiendra du 19 au 24 juillet 1976, à Athènes.

Pour tous renseignements s'adresser au Professeur Patsis, Conference Director, Chemistry Department, State University of New York, New Paltz, New York, 12561 (Inscription avant le 1^{er} mai 1976).

2^e Conférence internationale sur la chimie et les applications du molybdène

Organisée par The Chemical Society (Dalton Division) et Climax Molybdenum Co, cette conférence se tiendra du 30 août au 3 septembre 1976 au New College à Oxford (Grande-Bretagne).

Les thèmes retenus sont les suivants : Le molybdène métallique et ses réactions, Chimie organique du molybdène, Composés oxygénés, Composés sulfurés, Biochimie du molybdène, Catalyseur au molybdène. Pour tous renseignements, s'adresser à : Molybdenum Conference, Climax molybdenum Co Ltd, Villiers house, 41/47 Strand, London WC2N 5 JS, England.

2^e Symposium international sur la réduction des pertes et la prévention des accidents

La Fédération européenne de génie chimique, organise ce Symposium, à Heidelberg (R.F.A.) du 6 au 9 septembre 1976. Pour tous renseignements, écrire à : 2nd Loss Prevention Symposium, POB 97.01.46, D-6000 Frankfurt/M 97, R.F.A.

3^e Colloque franco-soviétique sur la simulation et la modélisation de processus et de réacteurs catalytiques

Ce troisième Colloque sur le sujet cité est organisé par l'Institut de Recherches sur la Catalyse du C.N.R.S., au titre de la coopération franco-soviétique dans le domaine de l'informatique. Il aura lieu à Villeurbanne (Lyon) du 20 au 24 septembre 1976 et réunira des universitaires et des industriels des deux pays.

Les sujets habituellement traités concernent : les réactions catalytiques (cinétique et modélisation), la modélisation et la simulation de processus catalytiques complexes, la commande de procédés catalytiques. Durant la même semaine aura lieu également à Villeurbanne le 3^e Colloque franco-soviétique sur la Catalyse. L'organisation permettra aux participants d'assister à la plupart des conférences et communications des deux manifestations.

Les personnes désirant participer à ce Colloque sont priées de se mettre en rapport le plus tôt possible avec M. M. Forissier, Institut de Recherches sur la Catalyse, 39, boulevard du 11-Novembre-1918, 69626 Villeurbanne Cedex, tél. (78) 84.34.71, poste 324 ou 302, télex 900225 CNRS VILRB. Dès maintenant, les auteurs éventuels voudront bien noter qu'ils devront fournir un résumé présenté sous une forme bien définie pour le 15 mai.

3^e Colloque franco-soviétique sur la catalyse

Ce Colloque est organisé par l'Institut de Recherches sur la Catalyse du C.N.R.S. Il aura lieu à Villeurbanne (Lyon) du 20 au 24 septembre 1976 et réunira des universitaires et des industriels des deux pays.

Deux thèmes ont été retenus : *Catalyse homogène supportée et relation entre catalyse homogène et catalyse hétérogène.*

Relation entre taille cristalline de la phase active et activité catalytique.

Durant la même semaine aura lieu également à Villeurbanne le 3^e Colloque franco-soviétique sur la simulation et la modélisation de processus et de réacteurs catalytiques. L'organisation permettra aux participants d'assister à la plupart des conférences et communications des deux manifestations.

Les personnes désirant participer à ce Colloque sont priées de se mettre en rapport le plus tôt possible avec M. P. C. Gravelle, Institut de Recherches sur la Catalyse, 39, boulevard du 11-Novembre-1918, 69626 Villeurbanne Cedex, tél. (78) 84.34.71, poste 215 ou 302, télex 900225 CNRS VILRB. Dès maintenant, les auteurs éventuels voudront bien noter qu'ils devront fournir un résumé présenté sous une forme bien définie pour le 15 mai.

Compte rendu de quelques réunions récentes des spectroscopistes de R.M.N.

On sait que la résonance magnétique nucléaire dépasse le rôle d'un auxiliaire technique de la chimie, pour constituer une branche de recherche. Des groupes R.M.N. se forment dans les différents pays européens, organisés par les Sociétés Chimiques respectives (Grande-Bretagne), ou créés spontanément, parfois à l'échelle locale, par les scientifiques intéressés (France, R.F.A.). Chaque année, des conférences, des journées d'études et des séminaires sont consacrés entièrement à des problèmes liés à la résonance magnétique nucléaire. Les organisateurs de telles manifestations sont contraints à définir leur position entre deux attitudes extrêmes qui reflètent le conflit devant lequel se trouve le scientifique qui doit établir son plan de recherche : délimiter un sujet et le conduire à son terme par une multitude de moyens techniques, appliquer une technique donnée à un grand nombre de composés et de problèmes. Cette dernière position est en général celle rencontrée lors des réunions des spectroscopistes de R.M.N. Les organisateurs doivent alors assurer : un minimum de cohérence des sujets, un équilibre entre contributions techniques et scientifiques, l'intégration raisonnable de leur manifestation dans les tendances scientifiques en évolution.

Les quelques réunions des spectroscopistes de R.M.N. en 1975, mentionnées ici à titre d'exemple, ont été un succès. Elles ont dépassé l'intérêt du spécialiste, pour devenir plutôt une école de recherche chimique et biologique.

* *

3^e Réunion internationale de la spectroscopie de R.M.N. à Saint-Andrew (Écosse)

Organisée sous la responsabilité de E. W. Randall, par la Chemical Society et le N.M.R. Discussion Group, cette réunion a rassemblé pendant la semaine du 5 au 11 juillet 1975, 300 participants, venus de nombreux pays et appartenant

à des Universités, à des organismes de recherche et à l'industrie. Six sujets ont été retenus et présentés sous forme de « Symposiums ». Chaque sujet a été introduit par une conférence plénière, suivie de communications orales et par affiches :

R.M.N. du carbone 13 et des noyaux peu communs (A. R. Battersby, Cambridge : ¹³C; R. K. Harris, East Anglia : ²⁹Si).

Molécules orientées (J. P. Diehl, Bâle). *Études de solides* (J. S. Waugh, M.I.T.). *Aspects théoriques* (P. D. Ellis, S. Carolina). *Symposium biologique* (E. M. Bradbury, Portsmouth : histones; E. W. Dwek, Oxford : anticorps).

Transformée de Fourier et spectroscopie par corrélation (D. Ziessow, Berlin).

La structure en général, les molécules biologiques (porphyrines, protéines, enzymes, anticorps) et l'importance de la substitution isotopique ont été quelques mots clefs de cette semaine extrêmement intéressante. La 4^e réunion internationale est prévue pour juillet 1978 à York.

Journées des spectroscopistes de R.M.N. à Michelstadt (Allemagne Fédérale)

Cette première réunion des spectroscopistes de langue allemande, organisée par H. Friebolin (Heidelberg) et H. Rüterjans (Munster) a eu lieu du 16 au 19 octobre 1975, avec la participation de 50 chercheurs. Les principaux thèmes étaient :

R.M.N. des solides (L. Häberlen, Heidelberg; M. Mehring, Dortmund).

Noyaux non communs (G. Lutz, Tübingen). *La relaxation nucléaire* (H. G. Hertz, Karlsruhe; G. Binsch, Munich).

Peptides et protéines (H. Rüterjans, Munster). *Étude de membranes* (J. Seelig, Bâle).

Les isotopes en résonance magnétique nucléaire.

La conception de cette rencontre et le choix du lieu, loin de toute distraction, ont permis de longues et intenses discussions. Les journées se sont ainsi transformées, conformément à la volonté des organisateurs, en fructueuses séances de travail, qui seront renouvelées annuellement.

Journées de la Société de Chimie Physique à Nancy; relaxation magnétique nucléaire; applications à la chimie

L'importance et les perspectives du sujet choisi laissent prévoir que cette réunion ne sera pas la dernière portant ce titre. Elle a eu lieu le 15 décembre 1975 à l'Université de Nancy I sous la présidence de J. L. Rivail. H. G. Hertz (Karlsruhe) a présenté une conférence plénière sur l'étude de la structure des liquides par mesure des valeurs T₁. J. C. Boubel et J. J. Delpeuch (Nancy) ont présenté des résultats sur la solvation de quelques ions bivalents, suivis de D. Canet (Nancy) avec une contribution sur la relaxation des systèmes fortement couplés, et de P. Rigny (C.E.A. Saclay) sur la relaxation spin-spin dans les liquides. Quelques courtes communications ont été également présentées.

Le style de cette réunion, efficace, très instructive et nécessitant peu de frais, mérite d'être retenu.

« London Meeting 1975 » : R.M.N. du carbone 13

Cette réunion traditionnelle du groupe R.M.N. de la Chemical Society a eu lieu

cette année le 18 novembre 1975, sous la présidence de J. Feeney (London). Elle a été consacrée à un examen critique des possibilités et des limites actuelles de la résonance du carbone 13 appliquée à la chimie organique. Les trois conférences (R. J. Abraham, Liverpool : *R.M.N. du ¹³C des systèmes porphyriniques*; H. Booth, Nottingham : *Analyse conformationnelle*; B. E. Mann, Sheffield : *R.M.N. dynamique*), ont été suivies de communications et de discussions. La structure conformationnelle, les effets de la température et les tendances à classer les paramètres R.M.N. observés peuvent être dégagés comme quelques points d'intérêt commun à la plupart des contributeurs.

Dans un proche avenir, trois rencontres peuvent intéresser les spectroscopistes de R.M.N. :

IV^e Symposium européen de spectroscopie des polymères, Strasbourg, 22 au 24 mars 1976.

Résonances magnétiques dans les phases organisées; séminaire Bruker, Liebfrauenberg, Bas-Rhin, 5 au 10 avril 1976.

R.M.N. des macromolécules; N.M.R. Discussion Group de la Chemical Society, Manchester, 22 avril 1976.

E. Bengsch.

Les polymères en papeterie

Le texte des conférences présentées au Colloque « Les polymères en papeterie » est sorti sous forme d'un volume de 393 pages disponible au prix de 60 F (port inclus). Les commandes doivent être adressées à Mme Rinaudo, C.E.R.M.A.V., B.P. 53, 38041 Grenoble Cedex.

Analisis

La revue « Analisis » a été créée en 1972 par la fusion de deux revues françaises : « Chimie analytique », organe de la Société de Chimie Industrielle qui était très ancienne puisqu'elle avait été fondée en 1896, et de « Méthodes Physiques d'Analyse », revue du Groupement pour l'Avancement des Méthodes Physiques d'Analyse (G.A.M.S.).

Dès sa création elle s'est proposée de regrouper les mémoires émanant d'abord des Laboratoires français et francophones dans le domaine de la chimie analytique tout en étant ouverte aux auteurs étrangers qui peuvent, s'ils le souhaitent, s'y exprimer en langue anglaise.

Analisis bénéficie du patronage de la Société Chimique de France, de la Société de Chimie Industrielle et du G.A.M.S. Elle est éditée par Masson sous la direction d'un Rédacteur en Chef, M. Louis Roger. La politique générale de la revue et les décisions concernant les mémoires publiés sont élaborées par un Comité de Rédaction, présidé par M. le Professeur Charlot qui comprend, outre le Rédacteur en Chef, trois représentants de chacune des Sociétés qui patronnent Analisis ainsi que des personnalités cooptées en raison de leur compétence scientifique dans un domaine déterminé.

L'actualité chimique - Mars 1976

Actuellement la composition du Comité de Rédaction est la suivante :

Représentants de la S.C.F. : Mme Bauer, MM. Pellerin et Rosset.

Représentants de la S.C.I. : Mlle Courteuisse, M. Bartos, M. de Villelume.

Représentants du G.A.M.S. : MM. Emschwiller, Roth et Tranchant.

Membres cooptés : MM. Albert, Billon et Wolff.

Secrétaire du Comité de Rédaction : M. Pinta. Le Comité de lecture s'entoure évidemment des avis de spécialistes des diverses branches de la Chimie analytique.

Revue mensuelle, Analisis publie chaque année une centaine de mémoires originaux de chimie analytique ainsi que des articles de mise au point, des informations sur les manifestations (congrès, expositions, stages de formation, etc...) dans le domaine de la chimie analytique, des analyses de livres, etc...

Actuellement le délai moyen de publication d'un mémoire est de 5 mois.

Analisis est largement diffusée en France et à l'Étranger. Les mémoires sont analysés dans Chemical Abstracts et les sommaires sont repris dans les Current Contents Physical and Chemical Sciences.

Étant donné les évolutions en cours dans le domaine de l'édition des revues scientifiques françaises notamment les créations probables d'un Journal de l'état solide et d'un Journal de chimie moléculaire (tous deux patronnés par la Société Chimique de France), il paraît souhaitable que les analystes français aient à leur disposition un journal spécialisé, de haute tenue, capable de témoigner sur le plan international de la vigueur de la recherche française dans ce domaine. De telles ambitions ne peuvent se réaliser sans l'aide de tous et c'est pourquoi nous appelons les analystes français tant universitaires qu'industriels à réserver leurs mémoires à Analisis.

Mme D. Bauer, F. Pellerin et R. Rosset.

Educational Technology in the Teaching of Chemistry

Les actes de ce Colloque, organisé à Madrid en septembre 1975, par l'IUPAC, viennent de paraître.

Il s'agit d'un ouvrage de 225 pages, publié avec l'aide de l'UNESCO, sous l'autorité de C. N. R. Rao, dont le contenu est le suivant :

1. Enhanced potentialities of new educational technology, by C. N. R. Rao.
2. Developments in the tools of educational technology in chemical education during the last decade, by W. T. Lippincott.
3. Educational and other factors affecting the selection of techniques for effective teaching, by M. J. Frazer.
4. Mass media and chemical education, by L. J. Haynes.
5. Effectiveness of tools of modern educational technology in the teaching of chemistry in the classroom and laboratory, by I. V. Berezin.
6. Programmed learning in chemistry : where do computers come in ?, by Jay A. Young.
7. Computer-assisted instruction in chemical education, by A. Kornhauser.
8. Educational technology in developing countries-problems and challenges, by R. C. Mehrotra.
9. Educational technology in developing countries : problems and challenges, by Ariel H. Guerrero.

10. International cooperation in educational technology, by C. N. R. Rao.

Le prix d'un exemplaire est de 2 £, inclus les frais d'emballage et de port. L'ordre d'achat ne sera enregistré que si le paiement est joint à la commande, à adresser au Secrétariat de l'IUPAC à Oxford, Bank Court Chambers, 2/3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX 43 YF, England.

Conférences sur les bases scientifiques de la photographie et de ses applications

Un enseignement de niveau scientifique élevé sera dispensé au Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, 75003 Paris, Amphithéâtre V, chaque mercredi, de 14 h 30 à 17 h 30 du 25 février 1976 au 16 juin 1976.

Cet enseignement est assuré par des universitaires et par des ingénieurs de l'industrie photographique et il s'adresse particulièrement aux techniciens et aux ingénieurs qui s'intéressent à la science photographique dans le domaine industriel et dans celui de la recherche.

Cet enseignement théorique est complété par des travaux pratiques et par des conférences spécialisées faisant le point des toutes nouvelles techniques mises en jeu. Sur demande adressée au Laboratoire Éclairage-Optique-Images (Professeur A. Didier), C.N.A.M., 292, rue Saint-Martin, 75003 Paris), une affiche du programme 1976 sera envoyée (ou plusieurs sur demande) ainsi que les conditions d'inscription aux cours, conférences et travaux pratiques.

Stages de formation continue

Stage organisé par l'Université de Nantes

Spectroscopie infrarouge et visible ultraviolette

29-30 avril et 3 au 7 mai 1976.

Prix 1 900 F. Renseignements et inscriptions : Service Formation Continue, 1, quai de Tourville, 44035 Nantes Cedex. Tél. 47.83.16.

Stages organisés par l'E.N.S. des Mines de Saint-Étienne

Élimination des résidus urbains

10-15 mai 1976. Prix 1 000 F.

Séparation liquide-solide

21-25 juin 1976. Prix 2 200 F.

Épuration des eaux

Les traitements physicochimiques

11-15 octobre 1976. Prix 1 000 F.

Épuration des eaux. Traitement tertiaire

15 au 19 novembre 1976. Prix 2 200 F.

Pour tous renseignements s'adresser à l'E.N.S. des Mines de Saint-Étienne, Centre de chimie physique, 158, Cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne Cedex. Tél. : (77) 25.20.23.

Stage de chromatographie en phase gazeuse

Ce stage, exclusivement composé de séances de travaux pratiques, aura lieu du lundi 10

au vendredi 14 mai 1976, 15, rue de l'École-de-Médecine, Paris 6^e.
Le nombre des places étant limité, s'inscrire au plus tôt auprès de la Société Varian, Division Aerograph, B.P. 12, 91401 Orsay Cedex, tél. : 907.78.26.

Stage sur l'utilisation des isotopes stables en chimie, géochimie et biochimie

Dans le cadre des enseignements dispensés par le C.N.R.S. (Service de l'Enseignement des Techniques Avancées de la Recherche), un stage de cinq jours se déroulera du 3 au 7 mai 1976, au Groupe des laboratoires du C.N.R.S. de Vitry-Thiais, 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais.

L'enseignement est destiné aux chercheurs, ingénieurs et techniciens désireux d'acquérir des connaissances de base sur les molécules marquées aux isotopes stables.

Les demandes d'inscription doivent être adressées au Secrétariat du S.E.T.A.R., 27, rue Paul-Bert, 94200 Ivry-sur-Seine avant le 15 avril 1976.

Cet enseignement est gratuit pour les membres du C.N.R.S. et de l'Enseignement Supérieur. Les droits d'inscription s'élèvent à 500 F pour les entreprises, droits déductibles de la contribution à la Formation Permanente.

Stages organisés par l'Institut National Polytechnique de Toulouse

Dans le cadre du Centre de Formation Continue de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, le Laboratoire de physico-chimie des hauts polymères de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse organise, du 31 mai au 4 juin 1976, un stage portant sur la caractérisation physico-chimique des polymères (structure et masses moléculaires).

Un intérêt particulier sera porté aux techniques de la chromatographie par perméation de gel, de la résonance magnétique nucléaire et de la spectrométrie infrarouge.

Pour toute demande d'information, s'adresser à M. Gourdenne, E.N.S.C.T., 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, tél. : (61) 53.14.21 ou M. Garcia, Centre de Formation Continue Polytechnique, place des Hauts-Murats, B.P. 354, 31006 Toulouse Cedex, tél. : (61) 52.21.37.

Stages organisés à l'Institut Universitaire de Technologie de Marseille en 1976

Trois types de stages sont prévus en 1976 et se dérouleront selon le calendrier suivant :
1. Stages d'actualisation

Niveau : Ingénieur et technicien confirmé ; prix : 1 200 F.

Application des méthodes analytiques modernes aux dosages des denrées alimentaires : du 14 au 18 juin.

Techniques et applications de l'irradiation Gamma : du 13 au 17 septembre.

2. Stage de perfectionnement

Niveau : Ingénieur et technicien confirmé ; prix : 1 200 F.

Méthodes chromatographiques : du 31 mai au 4 juin.

3. Stages d'initiation

Niveau : Aide-chimiste.

Méthodes simples de chimie analytique et chimie générale : du 10 au 12 mai ; prix : 700 F.

Méthodes électrochimiques : du 26 au 28 avril ; prix : 700 F.

Méthodes spectrales : du 3 au 5 mai, du 17 au 19 mai ; prix : 1 200 F.

Méthodes chromatographiques : du 15 au 17 mars ; prix : 700 F.

Chimie macromoléculaire : du 10 au 12 mai ; prix : 700 F.

Pour toutes inscriptions ou informations complémentaires, s'adresser à M. Estienne, I.U.T., rue des Géraniums, 13337 Marseille Cedex 3. Tél. 98.20.19, poste 27.

Stages organisés par le C.E.M.A.C.O.

Le C.E.M.A.C.O. (Centre Montpellierain d'Actualisation en Chimie Organique) organise plusieurs stages de perfectionnement en chimie organique qui se tiendront à Montpellier pendant l'année 1976.

Initiation aux techniques

et méthodes de catalyse

Possibilités d'utilisation en chimie organique

Du 17 au 21 mai 1976 (inscription avant le 1^{er} mai).

Frais d'inscription : 1 900 F.

Oligomères réactifs. Polycondensation

Méthodes physiques d'analyse

Du 14 au 18 juin 1976 (inscription avant le 1^{er} juin).

Frais d'inscription : 1 900 F.

Méthodes spectrographiques R.M.N.,

I.R., U.V. et de masse en chimie organique

Du 13 au 17 septembre 1976 (inscription avant le 1^{er} septembre).

Frais d'inscription : 1 900 F.

Nouvelles méthodes de synthèse

en chimie organique

Du 11 au 15 octobre 1976 (inscription avant le 1^{er} octobre).

Frais d'inscription : 1 900 F.

Initiation aux techniques de résonance

du ¹³C

Du 25 au 29 octobre (inscription avant le 5 octobre).

Frais d'inscription : 1 900 F.

Ces stages s'adressent aux ingénieurs, techniciens supérieurs.

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.

Appel d'offres 1976 du Comité « Matériaux macromoléculaires »

La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique poursuit son action dans le domaine des matériaux macromoléculaires.

Le terme « Matériaux macromoléculaires » couvre l'ensemble des matériaux renfermant une part prépondérante de substances macromoléculaires organiques, ou présentant des propriétés dues spécifiquement

à la présence, dans leur composition, de ces substances.

Le Comité se propose, pour l'année 1976, de consacrer une part importante de son budget aux travaux relevant d'un nombre limité de thèmes de recherche énumérés ci-dessous :

1. Matériaux macromoléculaires d'isolation

1^o Isolation thermique : habitat et transports (fourniture sur demande d'un document d'orientation).

2^o Isolation électrique.

2. Polymères liquides et oligomères réactifs

Conditions de mise en œuvre. Propriétés.

3. Matériaux macromoléculaires perméables

Étude de corrélation entre la structure du solide macromoléculaire et la perméabilité (y compris les méthodes d'investigation correspondantes : morphologie, structure...). Recherche de formulations originales et de nouvelles méthodes de mise en œuvre.

4. Matériaux transparents polymériques

Synthèse de matériaux ou de revêtements nouveaux présentant, outre leurs qualités optiques, une résistance à l'abrasion, au vieillissement, au choc... Caractérisation et mise en œuvre.

En dehors de ces axes, le Comité examinera avec intérêt toute proposition originale concernant le comportement ou la mise en œuvre de matériaux macromoléculaires intéressant les secteurs de consommation tels que : habitat, génie civil, transport, habillement..., et les grands secteurs industriels : textile, papier, électrotechnique...

L'orientation prise par le Comité appelle quelques observations importantes :

a. Les thèmes proposés devront de préférence permettre la résolution de problèmes concrets rencontrés dans les procédés de transformation et par les utilisateurs de matériaux. Ces problèmes devront être abordés sous un angle scientifique.

b. L'originalité de la recherche proposée sera un critère de sélection essentiel.

c. La concertation déjà pratiquée entre laboratoires universitaires et industriels doit être renforcée, étendue aux transformateurs et aux utilisateurs et conduire à la présentation d'un projet unique où le rôle de chaque partenaire devra être défini avec précision (désignation d'un maître d'œuvre et répartition du programme de recherche). Il est important de rappeler que ces regroupements doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires, y compris sur les questions de propriété industrielle. Le Comité se limite en la matière à suggérer les rapprochements souhaitables.

Observations

Les demandes d'aide seront présentées selon un modèle normalisé fourni par la D.G.R.S.T.

Les projets devront être adressés en 30 exemplaires avant le 20 mai 1976, date limite, à l'adresse suivante :

Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Affaires Scientifiques et Techniques, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris, en portant explicitement la mention du destinataire : Comité « Matériaux macromoléculaires ».

Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à (Tél. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78) :

M. Lhomme, Conseiller scientifique et technique, D.G.R.S.T., poste 307;

M. Derai, Chargé de mission, D.G.R.S.T., poste 586;

Mme Vallet, Assistante, D.G.R.S.T., poste 385.

Remarque : Un délai de cinq mois est nécessaire, à compter de la décision du Comité pour que les contractants puissent disposer des fonds qui leur sont attribués. Tout retard apporté dans les réponses aux questions posées par l'Administration pour la rédaction définitive du contrat prolongera ce délai.

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.

Informations S.C.F.

37 Réunions

- 37 Division de chimie physique et chimie minérale : Journée « Surfaces et cinétique hétérogène », du lundi 15 mars 1976, à Paris
- 38 Division de l'enseignement de la chimie : Assemblée annuelle de la Division, le lundi 27 mars 1976, à Saint-Étienne
- 39 Journées d'étude sur la spectroscopie des photo-électrons, du 28 au 30 avril 1976, à Lyon
- 39 Section de Toulouse : Journées de pharmacologie moléculaire des 28 et 29 avril 1976

39 Communiqués

Assemblée annuelle 1976 : Programme général provisoire

Division de chimie analytique : Assemblée annuelle et hommage au Professeur G. Charlot. Groupe de thermodynamique expérimentale. Actualités de chimie analytique. Journée sur l'extraction liquide-liquide

Division de chimie physique et chimie minérale : Assemblée annuelle. Table ronde franco-polonaise

Division de l'enseignement de la chimie

- 41 Compte rendu des séances des Sections régionales
- 46 Nouveaux Membres
- 46 Nécrologie : Dimiter Ivanov
- 47 Demandes et offres diverses
- 48 Sommaire des fascicules des mois de janvier et février 1976 du B.S.C.F.

Réunions

Division de chimie physique et chimie minérale

Journée « Surfaces et cinétique hétérogène »

Cette Journée, organisée sous la direction des professeurs Benard et Oudar, aura lieu le lundi 15 mars 1976 à l'amphithéâtre Henri-Mineur de l'Institut d'Astrophysique, 98bis, boulevard Arago, 75005 Paris. Le programme est le suivant :

9 h 15, (1) M. Matecki et A. Thomy :

Polymorphisme bidimensionnel dans l'adsorption du monoxyde d'azote sur des surfaces homogènes.

9 h 45, (2) M. Bienfait :

Étude de l'adsorption physique par diffraction d'électrons lents et spectroscopie Auger.

10 h 15, (3) R. Rousseau, M. Domange et J. Oudar :

Changements de phase bidimensionnels en chimisorption : cas du système argent-soufre.

10 h 45, Pause.

11 heures, (4) L. Hilaire, P. Legare et G. Maire :

Enrichissement de surface dû à la chimisorption d'oxygène sur un alliage Pd-Au. Étude par spectroscopie des électrons Auger.

11 h 30, (5) J. Cabane :

La ségrégation d'équilibre dans les solutions solides métalliques.

14 h 30, (6) A. Sepulveda et G. E. Rhead :

Étude des défauts superficiels par la spectroscopie des électrons Auger.

15 heures, (7) G. Maire et P. Legare :

Étude par diffraction des électrons lents et spectroscopie des électrons Auger de l'interaction de l'oxygène avec des surfaces monocristallines de platine.

15 h 30, (8) J. Fuzy, J. J. Ehehradt et A. Cassuto :

Variations du travail d'extraction électronique du rhénium polycristallin en présence de molécules simples adsorbées (O_2 , CO, H_2 , C_2H_4).

16 heures, (9) G. Hollinger, Y. Jugnet, P. Pertosa, L. Porte et Tranh Minh Duc :

La spectroscopie de photoélectrons comme moyen d'étude des interactions gaz-solide.

16 h 30, (10) J. C. Chiarena et Marcel Gillet :

Application de la méthode de Bauer à l'étude de la cinétique de désorption du CO/Mo (110).

Résumés des communications

Polymorphisme bidimensionnel dans l'adsorption du monoxyde d'azote sur des surfaces homogènes,
par M. Matecki et A. Thomy.

On connaît peu d'exemples où une couche monomoléculaire d'adsorption subit deux changements de phase au cours de sa formation; c'est le cas de la première couche d'adsorption de krypton et de xénon sur le graphite et de xénon sur le nitrure de bore. Ces transitions de phase traduisent des changements d'états gaz \rightarrow « liquide » 2D et « liquide » 2D \rightarrow « solide » 2D (2D = bidimensionnel).

De nouveaux exemples de transitions de phase bidimensionnelles successives ont été mises en évidence lors de l'adsorption du monoxyde d'azote non seulement sur le graphite et le nitrure de bore, mais également sur les halogénures lamellaires de cadmium (Enault a étendu cette étude à une dizaine d'autres halogénures lamellaires). Il a été montré que ces nouveaux cas de transitions de phase successives ne sont pas dus à la dimérisation de NO en phase condensée mais traduisent cette fois un polymorphisme 2D, en ce sens que la couche passe par deux phases de structure différente : l'une « liquide » ou « solide » dans laquelle les molécules $(NO)_2$ sont adsorbées « à plat » sur la surface, l'autre « solide » dans laquelle les molécules $(NO)_2$ sont adsorbées en position quasi-debout. Si le taux de dimérisation de la deuxième phase condensée est certainement de 100 %, celui de la première phase condensée est sans doute supérieur à 75 %, tout en étant certainement inférieur à 100 %, comme l'a montré Enault à partir d'une analyse thermodynamique des phases condensées. Ce taux de dimérisation reste à établir, notamment par d'autres techniques d'analyse du film, de même qu'il conviendrait d'établir la nature de la première phase condensée.

(Centre de cinétique physique et chimique, Route de Vandœuvre, 54600 Villers-Nancy.)

Étude de l'adsorption physique par diffraction d'électrons lents et spectroscopie Auger,
par M. Bienfait.

On montre que la diffraction d'électrons lents et la spectroscopie Auger permettent de caractériser les phases adsorbées des points de vue cristallographique, thermodynamique, vibrationnel et cinétique. Les systèmes choisis Xe ou Kr/graphite (0001), présentent en première couche atomique adsorbée et dans la gamme des températures et pressions choisies un changement de phase gaz bidimensionnel \rightleftharpoons cristal bidimensionnel. La chaleur et l'entropie latentes de cette transformation sont mesurées; l'énergie de liaison gaz rare-graphite (0001) est déterminée; les propriétés structurales et vibrationnelles du cristal bidimensionnel sont précisées. Enfin, la cinétique de la condensation de la première couche atomique de xénon est suivie à une température fixée pour diverses pressions partielles de ce gaz rare.
(Centre des mécanismes de la croissance cristalline, Université d'Aix-Marseille II, Centre de Luminy, 13288 Marseille.)

Changements de phase bidimensionnels en chimisorption : cas du système argent-soufre,

par R. Rousseau, J. L. Domange et J. Oudar.

Nous présentons les résultats obtenus sur les trois faces denses de l'argent (110), (100) et (111). Sur chacune de ces surfaces nous avons tracé le réseau des isothermes d'adsorption réversible du soufre par adsorption à partir de mélanges hydrogène-sulfure d'hydrogène et par ségrégation à partir de solutions solides de soufre dans la masse de l'argent (face 110). La gamme de température explorée va de 150 à 700 °C.

Sur la face (110), le réseau d'isothermes indique une adsorption progressive monophasée à tout recouvrement à des températures supérieures à 100 °C. Au-dessous de cette température critique, une démixtion a été mise en évidence par diffraction d'électrons lents.

Sur les deux autres faces cette température critique est évaluée à environ 300 °C. De plus, un point triple est mis en évidence à environ 200 °C. Sur ces faces, trois phases bidimensionnelles peuvent donc exister : un gaz, un liquide et un solide; fait original, le solide est moins dense que le liquide. Au-dessous du point triple, trois phases sont donc observables successivement lorsque le taux de recouvrement augmente : un gaz bidimensionnel d'abord, un solide ensuite, et enfin un liquide. Au-dessus du point triple, seuls le gaz et le liquide sont observables.

Un diagramme de réactivité reliant la pression équivalente de soufre gazeux, la température et le taux de recouvrement, est présenté. Ce diagramme est qualitativement équivalent à l'équation d'état d'un corps pur tel que l'eau.

Des études électrochimiques et structurales confirment en tout point cette description, précisant ainsi les domaines de démixtion et les températures caractéristiques.

Enrichissement de surface dû à la chimisorption d'oxygène sur un alliage Pd-Au. Étude par spectroscopie des électrons Auger,
par L. Hilaire, P. Legare et G. Maire.

Lorsqu'on étudie des surfaces d'alliages, il est extrêmement important de s'assurer que la composition en surface est la même que celle du volume. Différents traitements, en particulier ceux utilisés pour obtenir des surfaces décontaminées en ultra-vide, peuvent en effet provoquer une ségrégation importante d'un des constituants de l'alliage vers la surface. Lorsque cet enrichissement se produit, ce qui n'est pas toujours le cas, on peut énoncer un certain nombre de règles qui semblent maintenant bien établies : (1) un bombardement ionique abaisse la concentration superficielle de l'élément dont le taux de pulvérisation est le plus élevé; (2) un recuit entraîne une ségrégation vers la surface de l'élément qui possède la chaleur de sublimation la plus faible; (3) si on met la surface en présence d'un gaz, le constituant de l'alliage qui forme les liaisons les plus fortes avec ce gaz peut migrer vers la surface.

Le palladium-or est un alliage commode à étudier car il présente une solution solide continue sans domaine d'immiscibilité quelle que soit la composition.

On a étudié par spectroscopie des électrons Auger l'adsorption de l'oxygène sur un alliage Pd-Au contenant 22 % de Pd à une température de 500 °C et des pressions comprises entre 10^{-7} et 1 torr. Une méthode quantitative nous a permis de calculer les concentrations superficielles en Pd et Au. Les valeurs obtenues pour la surface propre après bombardement ionique et chauffage sont très proches de la composition en volume. Par contre, on a observé un enrichissement superficiel important en Pd après adsorption d'oxygène. Cet enrichissement peut expliquer l'influence d'un prétraitement à l'oxygène sur les propriétés catalytiques de ces alliages.

Quelques expériences ont été réalisées sur les métaux purs. L'adsorption de l'oxygène sur palladium (500 °C, 5 torr) est facile mais la désorption de l'oxygène adsorbé est également aisée. L'adsorption de l'oxygène

sur l'or (350 °C, 0,5 torr) est plus faible, mais l'oxygène adsorbé est beaucoup plus difficile à désorber que sur palladium. Il est à noter que dans toutes ces expériences sur les métaux purs et sur alliage, la transition KVV de l'oxygène, que l'on obtient à 516 eV, est décalée de plusieurs électrons-volts vers les basses énergies. (Laboratoire de chimie des surfaces, E.R.A. 385, Université Louis-Pasteur, 4, rue Blaise-Pascal, Strasbourg.)

La ségrégation d'équilibre dans les solutions solides métalliques,
par J. Cabane.

La notion d'homogénéité d'une solution solide non saturée en équilibre thermodynamique n'a de sens que pour un matériau dépourvu d'imperfections. On soupçonne depuis longtemps l'existence d'une ségrégation d'équilibre au voisinage de défauts pour certains solutés qui de ce fait, peuvent modifier considérablement les propriétés sensibles à la structure. Ces dernières années, la ségrégation d'équilibre a fait l'objet de nombreux travaux et dans cette communication, on fait le bilan des études réalisées au Laboratoire de métallurgie (Aix-Marseille III).

Ces études sont menées dans des conditions où la formation d'une nouvelle phase est exclue et les phénomènes observés constituent en quelque sorte une étape avant apparition de celle-ci. Ce souci majeur a guidé le choix de systèmes qui permettent le contrôle de ces conditions. Les résultats obtenus concernent la ségrégation d'équilibre du soufre et d'éléments de transition dans le cuivre et l'argent le long des dislocations, des joints de grains et à la surface. Par le biais de la diffusion et également par une méthode directe originale, la ségrégation d'équilibre est mise en évidence à haute température à l'aide de traceurs radioactifs. Ces résultats montrent que les interactions impuretés-défauts peuvent être très fortes et justifient toutes les hypothèses qui sont faites concernant le rôle joué par des impuretés spécifiques au cours des transformations qui interviennent lors des traitements thermiques et des essais mécaniques.

(Laboratoire de métallurgie, Faculté des Sciences et Techniques, Saint-Jérôme, Marseille.)

Étude de défauts superficiels par la spectroscopie d'électrons Auger,
par A. Sepulveda et G. E. Rhead.

Nous avons récemment mis au point une technique pour l'étalonnage de la spectroscopie Auger par une méthode de coadsorption (Argile and Rhead, Surface Sci, 1975, 53, 659). Il s'agit de « décorer » les lacunes dans une couche d'adsorption par un adsorbat métallique, ce dernier étant étalonné indépendamment.

La technique de décoration est susceptible d'être appliquée à la détection de défauts dans le substrat lui-même : marches atomiques, lacunes, etc. Nous discutons les possibilités et difficultés de cette approche.

(Laboratoire de métallurgie et physicochimie des surfaces, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris.)

Étude par diffraction des électrons lents et spectroscopie des électrons Auger de l'interaction de l'oxygène avec des surfaces monocristallines de platine,
par G. Maire et P. Legare.

Depuis longtemps les structures cristallographiques des différents oxydes du platine sont connues. Si l'on admet que la corrosion d'un métal commence en surface, il doit y avoir interaction entre l'oxygène et les surfaces du platine. Jusque vers 1972 il est généralement admis que l'oxygène s'adsorbe peu ou pas sur les faces cristallines les plus denses dans les conditions habituelles d'études des surfaces par D.E.L. et S.E.A. ($20\text{ °C} \leq T \leq 1\ 000\text{ °C}$ et $P_{O_2} \leq 10^{-5}$ torr). En nous plaçant dans des conditions expérimentales de pression et température différentes ($500\text{ °C} \leq T \leq 1\ 200\text{ °C}$ et $10^{-9} \leq P_{O_2} \leq 100$ torrs), la D.E.L. et la S.E.A. ont montré une chimisorption importante de l'oxygène sur des surfaces de bas indices, vicinales et polycristallines de platine allant même jusqu'à la formation d'oxyde superficiel. Les clichés de D.E.L. mettent en évidence des structures ordonnées sur les diverses faces monocristallines. La face (111) conduit à une succession de structures dont les mailles élémentaires sont multiples de celles du plan (0001) de PtO_2 sans périodicité commune avec Pt(111). Sur Pt(100) comme sur Pt(S)[6(111) \times (100)] l'adsorption se traduit généralement par des structures en coïncidence avec le substrat. On observe cependant dans le cas de Pt(100) par diffusion d'oxygène à haute température, à la fois une structure d'oxyde superficiel du type $PtO_2(0001)$ et la structure Pt(100)(5 \times 1) caractéristique d'un réarrangement hexagonal de la couche supérieure de Pt(100). Les transitions KVV de l'oxygène et WXY, WVV du platine observées en S.E.A. sont influencées par l'environnement chimique de l'oxygène dans le métal. Il y a alors déplacement en énergie et apparition de nouveaux pics Auger.

Les corrélations entre les résultats obtenus par D.E.L. et S.E.A. ont montré l'existence de différents états de surface caractérisant le système oxygène-platine; par exemple la physisorption, la chimi-

sorption, de l'oxygène en solution, une croissance d'oxydes superficiels plus ou moins ordonnés.

(Laboratoire de chimie des surfaces, E.R.A. 385, Université Louis-Pasteur, 4, rue Blaise-Pascal, Strasbourg.)

Variations du travail d'extraction électronique du rhénium polycristallin en présence de molécules simples adsorbés (O_2 , CO , H_2 , C_2H_4),

par J. Fusy, J. J. Eehradt et A. Cassuto.

Les variations du travail d'extraction électronique du rhénium polycristallin ont été mesurées pendant l'adsorption à 300 K de monoxyde de carbone, hydrogène, éthylène. Nous avons confirmé l'existence des états d'adsorption décelés préalablement par désorption thermique. Le chauffage du résidu hydrocarboné obtenu après désorption d'éthylène à 300 K conduit à une couche superficielle de carbone électro-négative ($\Delta\Phi = + 0,3$ eV à saturation). Ce carbone diffuse dans le métal au-dessus de 1 000 K.

(Centre de cinétique physique et chimique du C.N.R.S., route de Vandœuvre, 54600 Villers-Nancy.)

La spectroscopie de photoélectrons comme moyen d'étude des interactions gaz-solide,

par G. Hollinger, Y. Jugnet, P. Pertosa, L. Porte et Tran Minh Duc.

Les spectroscopies des photoélectrons induits par une source d'excitation X (X.P.S. ou E.S.C.A.) ou par une source U.V. (U.P.S.) sont très largement utilisées pour déterminer l'environnement chimique des atomes et la structure électronique de composés solides. La profondeur analysée est régie par les valeurs des libres parcours moyens des électrons (5 à 50 Å suivant l'énergie et la matrice). L'utilisation récente des distributions angulaires des électrons éjectés permet de diminuer encore la profondeur analysée et par là de favoriser les signaux provenant des atomes de la surface par rapport aux signaux provenant des couches plus profondes. Ces caractéristiques permettent l'application de ces techniques à l'étude des surfaces et des espèces adsorbées. Pour obtenir des informations d'ordre chimique, il faut extraire du résultat de la mesure les contributions provenant de phénomènes liés à la méthode elle-même. Les effets de relaxation et le choix du niveau de référence pour les énergies de liaison seront discutés. Les informations apportées par X.P.S. ou U.P.S. seront présentées à l'aide d'exemples choisis : résultats relatifs aux adsorptions de O_2 , CO , CO_2 sur le cobalt, interaction de CO avec divers métaux. Par X.P.S., il est possible de détecter les contaminations éventuelles (analyse élémentaire), de suivre une cinétique d'adsorption (analyse semi-quantitative) et, par le déplacement des énergies des électrons de cœur, de distinguer différents états d'adsorption. L'U.P.S., plus sensible et de meilleure résolution, apparaît plus appropriée pour la détermination des niveaux électroniques des espèces adsorbées.

Il sera montré comment la corrélation des résultats U.P.S. et X.P.S. et la confrontation avec des calculs théoriques et des informations tirées d'autres techniques permettent d'avancer dans la compréhension des phénomènes d'interaction gaz-solide.

(Institut de Physique Nucléaire de Lyon, Université Claude-Bernard, 69621 Villeurbanne.)

Application de la méthode de Bauer à l'étude de la cinétique de désorption du $CO/Mo(110)$,

par J.-C. Chiarena et M. Gillet.

L'interprétation des spectres de désorption thermique en vue d'en déduire la ou les énergies d'activation de désorption E_d et le ou les facteurs préexponentiels ν_0 pose encore des problèmes théoriques et pratiques. Les travaux effectués à ce sujet par E. Bauer et ses collaborateurs depuis deux ans, permettent de traiter les spectres d'une manière plus générale que la méthode classique de la droite d'Arrhénius. En effet E_d et ν_0 sont considérés comme fonctions du taux de recouvrement n . Cette méthode tient donc compte d'une possibilité d'interaction entre les atomes ou molécules de l'adsorbat, modifiant l'état d'adsorption en fonction de n . Nous l'avons appliquée à l'étude de l'adsorption-désorption dans le cas du couple $CO/Mo(110)$ et nous avons comparé ses résultats à ceux de la droite d'Arrhénius. L'étude des spectres de désorption pour différents degrés de recouvrement initiaux fait apparaître plusieurs phases dans la désorption, caractérisées par différentes valeurs des énergies de désorption et des facteurs préexponentiels. D'autres techniques : spectrométrie Auger, diffraction d'électrons lents permettent de discuter l'existence de plusieurs états d'adsorption ou d'interactions entre molécules adsorbées.

(Laboratoire de microscopie et diffraction électroniques, Faculté des Sciences de Marseille III.)

Division de l'enseignement de la chimie

Assemblée annuelle de la Division

Comme il a été annoncé dans un précédent numéro de *L'actualité chimique*, l'Assemblée annuelle de la Division, correspondant à

la XV^e Rencontre des enseignants de chimie, s'ouvrira à Saint-Étienne, le lundi 27 mars 1976, à 9 heures, dans les locaux de l'U.E.R. « Sciences » de l'Université de Saint-Étienne, 23, rue du Docteur-Michelon. Le thème retenu est celui de *La formation des maîtres de l'enseignement secondaire*. Plusieurs conférences, suivies de tables rondes, couvriront différents aspects de ce problème : scientifique, psychopédagogique, technique. Par ailleurs des conférenciers étrangers exposeront les conceptions des différents pays européens et de pays francophones. L'importance des problèmes sur la formation des maîtres pour l'avenir de notre discipline n'a pas échappé à de nombreux collègues qui ont déjà répondu favorablement aux premières circulaires diffusées par la Section régionale de Lyon et l'Union des physiciens.

A. Tranquard.

Journées d'étude sur la spectroscopie des photoélectrons Lyon, 28-30 avril 1976

La réunion est placée sous l'égide de la Société Chimique de France et du G.A.M.S. Elle se tiendra à l'amphithéâtre de l'Institut de Physique Nucléaire, Université Claude-Bernard, Lyon I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne.

Le programme comportera des conférences générales de mise au point sur les aspects fondamentaux de la photoémission et sur les applications de la spectroscopie des photoélectrons dans divers domaines, ainsi que des contributions sur des résultats récents. Les textes intégraux des communications seront publiés dans un volume ou éventuellement, dans une revue.

Conférences

C. Caroli, D. Lederer, B. Roulet et D. Saint-James (Université Paris VII) : *Résultats qualitatifs de la théorie de la photoémission*.
Y. Baer (Université de Zürich) : *La signification des spectres de photoélectrons dans les solides*.
F. Willeumier (Université Paris Sud) : *Spectroscopie photoélectronique en physique atomique (E.S.P.A.)*.
R. Hoogewijs, L. Fiermans et J. Vennik (Université de Gandt) : *Les énergies de relaxation en photoémission*.
T. Robert (Université de Mons) : *Les raies satellites en X.P.S. dans les solides*.
C. K. Jorgensen (Université de Genève) : *E.S.C.A. appliquée à la chimie de coordination*.
J. Lecante (C.E.N. Saclay) et Y. Petroff (Université Paris VI) : *Distribution énergétique et angulaire des photoélectrons émis par des surfaces solides. Intérêt du rayonnement synchrotron*.
D. Brion (I.R.C.H.A. Paris) : *Application de la spectroscopie des photoélectrons à l'analyse quantitative des surfaces*.
G. Hollinger (Université de Lyon) : *Application de l'E.S.C.A. à la chimie du solide*.
J. Vedrine (I.R.C. Villeurbanne) : *Étude des catalyseurs par E.S.C.A.*
Une quinzaine de communications seront également présentées sur ces thèmes.

Les personnes désirant recevoir une fiche d'inscription sont priées de s'adresser à : M. Tranh Minh Duc, Institut de Physique Nucléaire, Laboratoire de chimie, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne, France.

Section de Toulouse

Journées de pharmacologie moléculaire

Les Journées de pharmacologie moléculaire 1976 auront lieu à Toulouse les 28 et 29 avril, sous l'égide de la Section locale de la S.C.F. Le programme est le suivant :

Mercredi 28 avril (après-midi)

14 h 45-15 h 45, M. Robert-Gero, P. Vigier, C. Bona et E. Lederer (Gif, Orsay, Paris) : *Sur l'activité antivirale et antimitogénique d'inhibiteurs synthétiques des méthyl-transférases*.
16 h-17 heures, J.-F. Petit, A. Adam, R. Ciorbaru et E. Lederer (Orsay) : *Immunostimulants provenant de mycobactéries et de nocardia*.

L'actualité chimique - Mars 1976

17 h 30-18 h 30, F. Audibert et L. Chedid (Paris) : *Propriétés biologiques d'immunostimulants d'origine bactérienne*.

Jeudi 29 avril (matin)

9 h-9 h 45, R. Poilblanc (Toulouse) : *Propriétés physicochimiques des complexes plan-carrés présentant une activité pharmacologique*.
10 h-10 h 45, J. P. Macquet (Toulouse) : *Fixation covalente du platine sur le DNA in vitro*.
11 h 15-11 h 45, J. L. Butour (Toulouse) : *Interaction du bromure d'éthyldium avec les complexes DNA-platine*.
12 h-12 h 30, D. Dorignac (Toulouse) : *Les techniques de visualisation d'atomes individuels en microscopie électronique ; applications à la biologie moléculaire*.

Jeudi 29 avril (après-midi)

14 h 30-15 h 30, R. Wolff (Strasbourg) : *Spectrométrie de masse et isotopes stables en pharmacologie*.
15 h 45-16 h 45, B. F. Maume et P. Padieu (Dijon) : *Métabolisme des stéroïdes et de substances xénobiotiques par des cellules normales de foie et de surrénales en culture*.
17 h 15-17 h 45, G. Puzo (Toulouse) : *Synthèses de nucléosides marqués par des isotopes stables (¹⁸O, ²H) ; application à la spectrométrie de masse*.
18 h-18 h 30, J. C. Prome (Toulouse) : *Spectrométrie de masse par désorption par champ électrique : exemples d'applications*.

Le droit d'inscription est de 80 F par participant ; ce droit sera réduit à 40 F pour les participants provenant de laboratoires universitaires, C.N.R.S. et assimilés.

Pour tout renseignement, s'adresser à : M. J. Asselineau, Centre de Recherche de Biochimie et de Génétique Cellulaires, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex.

Communiqués

Assemblée annuelle 1976

L'Assemblée annuelle se tiendra dans le Domaine universitaire de Grenoble, à Saint-Martin-d'Hères, les 24, 25 et 26 mai 1976. Les transports seront assurés des hôtels au Domaine universitaire, par des cars. Les repas (15 F) pourront être pris au restaurant universitaire. Les tickets seront en vente le matin à 10 h 30.

Programme général provisoire

Lundi 24 mai 1976

9 h à 9 h 30, Ouverture de l'Assemblée annuelle.
9 h 30 à 10 h 30, Conférence de la Division de chimie physique et chimie minérale, par le Professeur E. Bertaut (Grenoble).
10 h 30, Pause.
11 h à 12 heures, Conférence de la Division de chimie organique, par le Professeur Burgi (Zurich).

14 h 30 à 16 heures, Séances de communications ou tables rondes des Divisions de la S.C.F.
16 heures, Pause.
16 h 30 à 17 h 30, Conférence de la Division de chimie analytique, par le Professeur G. Charlot (Paris).

Mardi 25 mai 1976

9 h à 10 heures, Conférence de la Division de l'enseignement de la chimie, par le Professeur G. Delacôte (Paris).
10 heures, Pause.
11 h à 12 heures, Conférence de la Division de chimie organique, par le Professeur M. Gielen (Bruxelles).

14 h 30 à 16 heures, Visites de laboratoires.
16 h à 18 heures, Séance de communications et tables rondes des Divisions de la S.C.F.

20 heures, Banquet de l'Assemblée annuelle.

Mercredi 26 mai 1976

9 h à 10 heures, Conférence de la Division de chimie physique et minérale, par le Professeur K. Wagner.

10 heures, Pause.

10 h 15 à 12 heures, Assemblée générale annuelle de la Société Chimique de France et clôture.

Programme des Membres associés

Sont prévues : l'excursion de la Grande Chartreuse le lundi 24 mai (départ 14 heures, prix 30 F) et la visite du vieux Grenoble le mardi 25 mai (départ 9 heures, prix 22 F).

Une fiche d'inscription, à renvoyer avant le 15 avril aux organisateurs, se trouve à la fin de ce fascicule, page 51.

Division de chimie analytique

Assemblée générale annuelle

Programme général

Lundi 24 mai à 16 h 30, Conférence par le Professeur G. Charlot, Membre de l'Académie des Sciences, Professeur honoraire à l'Université Pierre-et-Marie-Curie :

Applicabilité des méthodes de la chimie analytique générale à divers secteurs de la chimie.

Programme de la Division

Hommage au Professeur G. Charlot

Le renouveau de la chimie analytique en France a été très largement l'œuvre du Professeur Charlot. Notre Division, première en date de la Société Chimique, lui doit sa création et son essor extrêmement rapide, sous son impulsion comme premier Président.

Au moment où il vient de quitter ses fonctions à l'Université Pierre-et-Marie-Curie et à l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris, un hommage lui sera rendu par la Division de chimie analytique, à l'occasion de l'Assemblée annuelle de la Société Chimique de France qui aura lieu à Grenoble, les 24 et 25 mai 1976. Le programme présenté par la Division à cette réunion comprendra :

1. La conférence plénière de la Division, dans le cadre du programme général de l'Assemblée de la S.C.F. :

Applicabilité des méthodes de la chimie analytique générale à divers secteurs de la chimie,
par le Professeur Charlot lui-même, lundi 24 mai à 16 h 30.

2. Trois conférences illustrant le même thème, qui se dégagent de l'ensemble de son œuvre scientifique :

Analyse des réactions en biochimie moderne, par le Professeur R. Buvet (Université Paris-Val-de-Marne), lundi 24 mai à 14 h 30 ;

Apport des méthodes électrochimiques d'analyse à l'étude des propriétés redox des composés organiques et organométalliques, par le Professeur G. Cauquis (Université Scientifique et Médicale de Grenoble), lundi 24 mai à 15 h 30 ;

Généralisation des méthodes de raisonnement de la chimie analytique : application à la métallurgie extractive, par M. J. Coursier (Directeur des programmes de métallurgie extractive, Société P.U.K.), mardi 25 mai à 16 heures.

3. Une table ronde : *Rôle actuel de la chimie analytique et enseignement de cette discipline au niveau universitaire,* mardi 25 mai à 17 heures.

La Division souhaite que ses Membres soient nombreux à venir s'associer à cet hommage.

B. Tremillon, Président de la Division.

Groupe de thermodynamique expérimentale

Au cours des journées d'études de 1975, à Mons (Belgique), les organisateurs belges et français de rencontres antérieures sur les sels fondus ont décidé que ces réunions d'un caractère scientifique très voisin auront lieu annuellement et alternativement en Belgique et en France.

Aussi, pour 1976, ces journées se tiendront-elles à Marseille du 24 au 26 mai ; les organisateurs souhaitent que soient développés aussi bien les aspects fondamentaux qu'appliqués des milieux ioniques fondus. Ces journées seront placées sous le double patronage de la Société Chimique de Belgique et de la Société Chimique de France (Groupe de thermodynamique expérimentale).

Pour tous renseignements, s'adresser à Mme M. Gaune-Escard, Laboratoire de thermodynamique des sels fondus, associé au C.N.R.S., Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4.

Actualités de chimie analytique

Sous la direction de MM. les Professeurs J. A. Gautier, P. Malangeau et F. Pellerin et sous le patronage de la Division de chimie analytique de la Société Chimique de France, les « Actualités de chimie analytique 1976 » auront lieu le mardi 4 mai 1976, au Centre d'Études Pharmaceutiques de l'Université de Paris-Sud, 1, rue J.-B.-Clément à Chatenay-Malabry (92290).

Le programme est le suivant :

9 h 30. M. J. J. Fombon (C.E.R.A.C., Villeurbanne) :

Introduction à l'électrochimie pharmaceutique.

10 h 40. M. G. J. Patriarche (U.L.B. Bruxelles) :

Incidences des techniques électrochimiques modernes sur l'analyse chimique, biochimique et pharmaceutique.

11 h 45. M. G. J. Patriarche (Laboratoire de chimie analytique) :
Démonstrations et exemples d'application des méthodes électrochimiques en analyse pharmaceutique.

15 heures. M. M. Pesez (Direction des Services analytiques Roussel-Uclaf) :

Méthode simplex d'optimisation en analyse organique.

16 h 10. MM. J. Pastor et A. M. Pauli (Marseille) :

Applications de la spectrofluorimétrie au dosage des œstrogènes et progestatifs seuls ou en mélange dans les médicaments.

Voies d'accès :

N 186 entre les carrefours du Petit-Clamart et la Croix-de-Berny, Direction « Chatenay-Malabry ».

Métro : Denfert-Rochereau ; Ligne de Sceaux jusqu'à Robinson puis autobus 198 ou 194.

Inscription pour le déjeuner (prix prévu : 20 F).

Adresser l'inscription avant le 24 avril 1976, à M. F. Pellerin, Laboratoire de chimie analytique, Centre d'Études Pharmaceutiques, 1, rue J.-B.-Clément, Chatenay-Malabry (92290).

Journée sur l'extraction liquide-liquide

Cette journée, organisée par la Division de chimie analytique, aura lieu le lundi 3 mai 1976 à l'École de Physique et de Chimie Industrielles, 10, rue Vauquelin, 75005 Paris. Le programme est le suivant :

Professeur R. Bautista (Iowa State University) :

The development and application of predictive thermodynamic models for liquid liquid extraction systems.

A. Levêque (Société Rhône-Poulenc) :

Titre non communiqué.

C. Madic et G. Keohly (C.E.A., Fontenay-aux-Roses) :

Séparation des éléments transuraniens par extraction liquide-liquide.

Division de chimie physique et chimie minérale

Assemblée générale annuelle

L'expérience des années précédentes a montré que l'Assemblée générale annuelle de la Société Chimique de France était mal adaptée pour recevoir les nombreuses communications des diverses branches et disciplines de la Division de chimie physique et chimie minérale.

Le temps imparti étant trop court, il fallait multiplier les amphithéâtres parallèles, ce qui réduisait à un petit nombre de personnes l'auditoire de chacun d'eux. C'est pourquoi, cette année, la Division propose une organisation différente.

D'une part, les communications traditionnelles sont supprimées et seront remplacées par deux tables rondes.

La première aura lieu le lundi 24 mai de 14 h 30 à 16 h 30 sur le thème de la conférence plénière de M. le Professeur Bertaut : *Covalence et antiferromagnétisme*.

La seconde se tiendra le mardi 26 mai de 16 h à 17 h 30, sur : *Les superconducteurs ioniques*.

D'autre part, des Journées de chimie physique et chimie minérale auront lieu en novembre à Paris. Elles accueilleront l'ensemble des communications de la Division.

Table ronde franco-polonaise

Dans le cadre des échanges scientifiques entre la Pologne et la France, une réunion consacrée à l'état solide et à la science des matériaux avait eu lieu, en 1973, à Cracovie. En réponse à cette manifestation, une table ronde C.N.R.S. aura lieu les 13, 14 et 15 septembre prochain, à Paris. Huit savants polonais viendront y présenter leurs recherches. Le thème en sera : *Les divers états d'organisation des matériaux solides* et notamment les cas extrêmes des cristaux quasi parfaits et des états très désorganisés.

Division de l'enseignement de la chimie

Symposium international sur l'enseignement de la chimie

Le texte des communications au Symposium international sur l'enseignement de la chimie vient de paraître (1).

C'est à Madrid, en septembre 1975, qu'ont eu lieu deux réunions : Educational technology in the teaching of chemistry (Symposium n° 1).

Chemical Education in Europe (Symposium n° 2).

Elles étaient organisées respectivement par le Committee on the teaching of chemistry de l'IUPAC (Professeur C. N. R. Rao), et par la Fédération Européenne des Sociétés Chimiques (Professeur M. A. Frazer). Elles ont rassemblé plus de 150 enseignants de 37 pays dans les locaux du Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Le « Survey on Chemical Education in Europe » paraîtra d'ici l'été et donnera une vue d'ensemble de l'enseignement de la chimie dans les pays de ce continent.

« Educational Technology » donne de nombreuses et précieuses indications venant d'enseignants du monde entier qui affrontent presque de la même façon les mêmes problèmes :

- pourquoi et comment enseigner la chimie ?
- comment l'enseigner à de futurs non-chimistes ?
- comment former les maîtres ?
- comment choisir les techniques d'enseignement ?
- comment présenter la chimie au grand public ?
- comment faire comprendre que chimie n'est pas synonyme de pollution, etc...

L'impressionnante montée des nouveaux média, et en particulier le magnétoscope couleur et l'enseignement programmé assisté par ordinateur, était remarquablement maîtrisée par des orateurs qui n'étaient pas des spécialistes fanatiques mais des professeurs de chimie réfléchis et expérimentés. La très heureuse tendance vers des travaux autonomes, conçus et réalisés par les élèves eux-mêmes, a été plusieurs fois évoquée avec enthousiasme.

Nos hôtes espagnols, les organisateurs et tous ceux qui travaillent depuis des années à de telles rencontres doivent être chaleureusement remerciés pour ces rassemblements qui contribuent tellement à un meilleur enseignement de la chimie tout autour du globe.

(1) Educational technology in the teaching of chemistry, IUPAC, 1975, 225 p. (en anglais), £ 2,00 (environ 30,00 F, pour envoyer de l'argent à l'étranger, il suffit d'en donner l'ordre à une banque, ou de faire à la Poste un mandat international) : IUPAC Secretariat, Bank Court Chambers, 2/3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF, UK.

On peut demander à cette même adresse la nouvelle « International Newsletter on Chemical Education » (environ 12 p. chaque trimestre) et commander :

Evaluation in Chemistry, Report of IUPAC-UNESCO International Workshop, Ceylon, 1968.

IUPAC, 1968, 160 p. (en anglais), £ 1,00.

« Survey of Chemistry teaching at University Level ».

IUPAC, 1972, 205 p. (en anglais), £ 1,66.

Henri Latreille (Lyon).

Compte rendu des séances des Sections régionales

Section de Dijon-Besançon

Réunion du samedi 19 avril 1975

Présidence : P. Fournari

Au cours de cette réunion les communications suivantes ont été présentées :

Conductivité électrique dans les systèmes de type MX-sels organiques, par J. Faucheu, G. Robert et J. J. Rosenberg.

Les études effectuées sur les systèmes AgI — QI par B. Owens et coll., où Q⁺ est un cation ammonium tétraalkylé, et sur le système AgI — [R₃N(CH₂)_n — NR₃]₂, par M. De Rossi et coll., ont montré que la conductivité électrique pouvait atteindre des valeurs voisines de celle de RbAg₄I₅, à la température ambiante. Récemment, T. Takahashi et coll. ont étudié les systèmes du type AgI — [(CH₂)₄N₄](Mel) et AgI — [(CH₂)₆N₂](Mel)₂. Les résultats obtenus avec des systèmes du même type sont présentés. Les perspectives d'applications de ces matériaux dans les générateurs électrochimiques à électrolytes solides sont analysées.

Étude du comportement microcalorimétrique des mélanges ternaires eau-éthanol-iodure de potassium, par B. Fahys, G. Cudey et J. Bernard.

Les auteurs ont mesuré les variations d'enthalpies résultant des mélanges de divers systèmes ternaires eau-éthanol-iodure de potassium et calculé, à partir des résultats obtenus, les variations correspondantes de l'enthalpie spécifique molaire de l'éthanol.

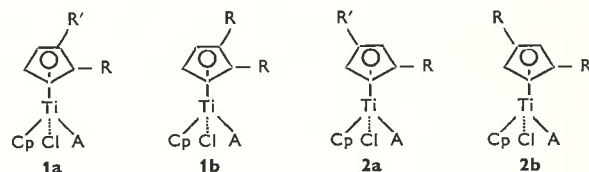
Un mélange particulier, correspondant à une fraction molaire en éthanol, voisine de 0,12 par rapport à l'eau, a ainsi été mis en évidence. Pour cette composition, l'enthalpie spécifique molaire de l'éthanol est indépendante de la quantité d'iodure de potassium présente dans les systèmes ternaires.

L'interprétation des résultats peut être envisagée de la façon suivante : pour ce mélange particulier, les systèmes ternaires seraient composés d'un solvant <eau-éthanol> et d'un soluté KI. Le solvant aurait une structure bien déterminée correspondant à une formule statistique voisine de <1 Éthanol-8 Eau> et ne serait pas « destructuré » par les ions K⁺ et I⁻ qui seraient « secs ».

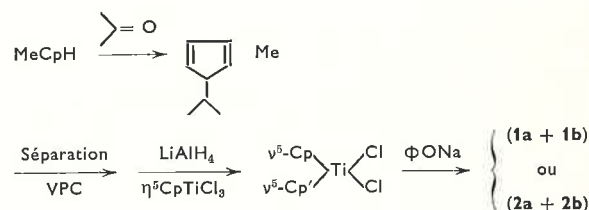
(Laboratoire de chimie-physique, Faculté des Sciences et des Techniques, 32, rue Mégevand, 25030 Besançon Cedex.)

Chiralité plane en série du titanocène : problèmes de configuration et de stéréochimie dynamique, par MM. S. Top et J. Besançon.

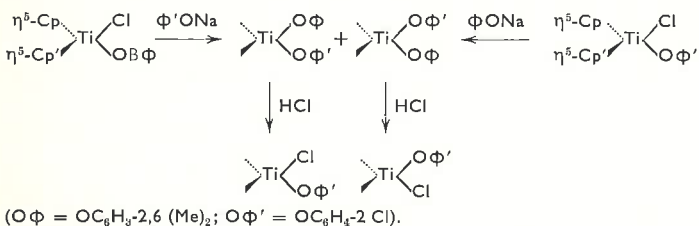
Des complexes tels que η⁵-C₅H₅η⁵-C₅H₃RR'TiAX qui possèdent deux groupes R et R' différents substitués sur l'un des cycles cyclopentadiényles π-lié, présentent deux éléments chiraux : le premier élément chiral est caractérisé par un atome de titane asymétrique, le deuxième élément chiral est caractérisé par une asymétrie plane. De tels complexes peuvent théoriquement exister sous deux formes diastéréoisomères. Les couples de diastéréoisomères qui correspondent aux structures (1a + 1b) et (2a + 2b) ont pu être obtenus :



On accède à ces complexes au départ du méthylcyclopentadiène technique (MeCpH) selon :



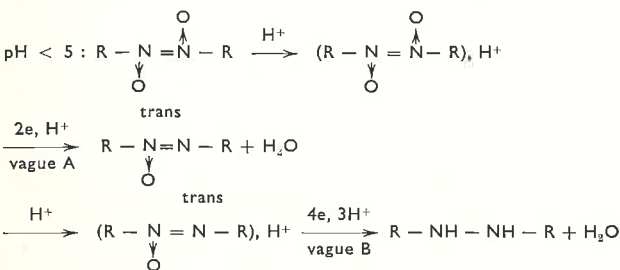
Six couples de diastéréoisomères ont été isolés : (1a + 1b) et (2a + 2b) avec R = Me, R' : CHMe₂ et φOH = 2 — 6(Me)₂C₆H₃OH, 2 — ClC₆H₄OH, 6 — CHMe₂C₆H₃OH, 3 — Me.
L'analyse cristallographique réalisée sur l'une des formes du couple 2a, 2b : A = OC₆H₄ — 2 Cl et sur l'une des formes du couple 2a, 2b : A = OC₆H₃ — 2,6(Me)₂ et les données R.M.N. relatives aux différents couples de diastéréoisomères permettent de définir la configuration relative globale de chaque couple.
Des diastéréoisomères de structure η⁵-C₅H₅η⁵-C₅H₃RR'Ti(OΦ)(OΦ') ont également été isolés. L'action d'HCl est stéréospécifique et généralement sélective. La stéréochimie dynamique des filiations suivantes est discutée :



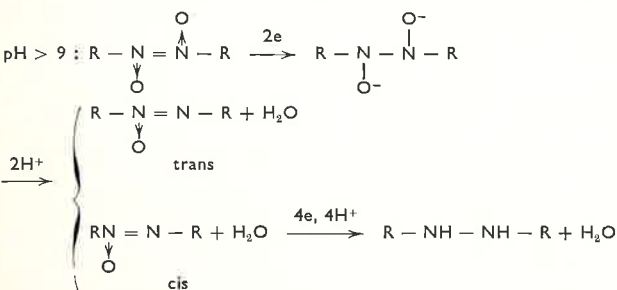
(Laboratoire de polarographie organique associé au C.N.R.S., L.A. 33, Faculté des Sciences M.I.P.C., 6, boulevard Gabriel, 21000 Dijon.)

Comportement polarographique des cis et trans azoxy-cyclohexanes et du trans azodioxy-cyclohexane, par G. Belot * et C. Degrand **.

La différence de comportement polarographique en milieu basique du trans azoxy-cyclohexane et de son isomère cis, obtenu par photoisomérisation, permet de proposer le mécanisme suivant pour la réduction du trans azodioxy-cyclohexane :



5 < pH < 9 : vagues A et B confondues



(* Laboratoire de chimie générale, Faculté des Sciences, Besançon et ** Laboratoire de polarographie organique associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences Gabriel, Dijon.)

Les sulfates-apatites Na₃Cd₂(SO₄)₃Cl et Na₃Pb₂(SO₄)₃Cl, par René Perret.

La sulfate-apatite Na₃Ca₂(SO₄)₃F paraît seule connue (1). Au cours d'une étude préliminaire, nous avons préparé deux composés nouveaux de ce type, Na₃Cd₂(SO₄)₃Cl et Na₃Pb₂(SO₄)₃Cl. Ils sont obtenus par synthèse thermique, à partir des sels simples pris en proportion stœchiométriques. Ils sont hexagonaux (P6₃/m; z = 2) et appartiennent à la famille des apatites :

Na₃Cd₂(SO₄)₃Cl : a : 9,574 ± 0,004 Å ; c : 6,780 ± 0,003 Å ; d_m : 3,75 ; d_{cal} : 3,809.
Na₃Pb₂(SO₄)₃Cl : a : 9,815 ± 0,004 Å ; c : 7,105 ± 0,003 Å ; d_m : 4,50 ; d_{cal} : 4,519.

(1) P. Dihn et R. Klemm, Z. Elektrochem., 1942, 48, 331. (Chimie minérale, Laboratoire de chimie des matériaux, Institut de Chimie, Université de Constantine, Algérie.)

Étude cinétique et morphologique de la corrosion du cuivre recouvert d'une couche de digénite par le soufre dans les conditions de formation de la covellite,

par J. Furer, M. Lambertin et J. C. Colson.

La sulfuration du cuivre recouvert d'une couche protectrice de digénite (Cu_{2-x}S) dans les conditions de formation de la covellite (CuS) s'effectue en deux stades : changement de degré de valence du métal dans le sulfure, puis transformation du noyau métallique résiduel.

Le premier stade de la réaction met en jeu, d'une part la croissance externe par diffusion d'un ion cuivre sur deux du réseau de sulfure initial et, d'autre part une précipitation à partir de ce même réseau sursaturé localement en lacunes de cuivre ; le second une croissance externe identique à celle obtenue pour les métaux seuls. (Laboratoire de réactivité des solides, Faculté des Sciences M.I.P.C.)

Les nitrures de soufre bicycliques,

par H. Garcia-Fernandez et G. Teste de Sagey.

On connaît depuis longtemps 4 nitrures de soufre, de formules : S₄N₄, S₄N₂, S₂N₂ et (SN)_n. Les 3 premiers ont une structure moléculaire monocyclique ; le dernier (SN)_n possède une structure macromoléculaire caténaire. De ces 4 nitrures, le S₄N₄, de conformation cyclique octogonale, est le plus important. A partir de ce composé, les trois autres termes peuvent être préparés.

Une autre série de nitrures de soufre à structure bicyclique peut être obtenue par réaction entre les imides cycliques S₇NH ou S₆(NH)₂-1,3 et les chlorosulfanes Cl₂S, Cl₂S₂, Cl₂S₃ et Cl₂S₅.

L'imide S₇NH donne ainsi 4 nitrures à 2 cycles octogonaux associés qui ont pour formule S₁₅N₂, S₁₆N₂, S₁₇N₂ et S₁₉N₂. De même avec l'imide S₆(NH)₂-1,3 on prépare le nitrure S₁₁N₂, mais celui-ci possède deux cycles octogonaux condensés.

La structure de S₁₆N₂ a été déterminée par radiocristallographie ; sa molécule est constituée par deux cycles octogonaux S₇N- associés par une chaîne de 2 atomes de soufre. Dans la maille cristalline, un des cycles est parallèle au plan xz de la maille et le deuxième, approximativement perpendiculaire à ce plan. Les 3 liaisons issues de l'atome d'azote vers les 3 atomes de soufre contigus sont coplanaires, c'est-à-dire forment entre elles des angles proches de 120°. Les longueurs des liaisons S-N sont toutes égales et de l'ordre de 1,71 Å, donc à caractère légèrement aromatique. Il est intéressant de comparer cette liaison S-N charnière avec celle du composé S₁₁N₂ à 2 cycles octogonaux condensés. Ici aussi les 3 liaisons SN issues de l'azote sont coplanaires, l'hybridation de l'azote dans les deux cas est sp² et la liaison S-N, plus forte que dans le cas d'une liaison simple, indique qu'une partie des électrons 2p_z de l'azote entre en conjugaison avec les atomes de soufre. Les 2 liaisons des azotes avec l'atome de soufre commun aux deux cycles est, dans ce cas, plus courte, 1,68 Å, que les deux autres et le caractère aromatique du cycle plus prononcé que celui des autres nitrures de soufre à cycles associés.

(C.N.R.S., Laboratoire d'électrochimie, Faculté des Sciences, Besançon.)

Spectromètre R.P.E. à bas niveau d'excitation,

par J. Hardin.

On a construit un spectromètre pour R.P.E. dans la bande des 1,25 cm (24 000 MHz). Son principe de fonctionnement est semblable à celui des spectromètres R.M.N. à « oscillateur marginal » ; l'information est tirée des variations d'amplitude de l'oscillateur que provoque le phénomène physique.

L'oscillateur d'excitation étant un oscillateur maser, la sensibilité du spectromètre est donnée par

$$\chi''_{\min} = \frac{1}{\eta Q_0} \sqrt{\frac{kT\Delta f}{P}}, \text{ sensibilité « thermique » limite,}$$

(typiquement : 10¹³ centres paramagnétiques détectables pour :

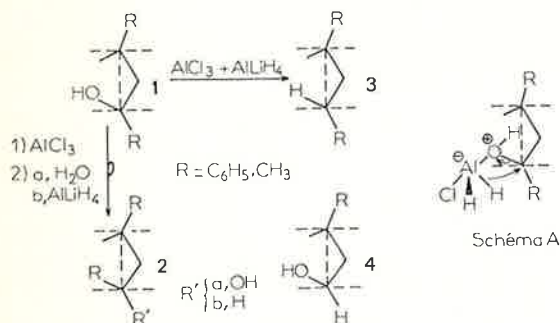
$$P = 10^{-11} \text{ W, } \Delta f = 1 \text{ Hz, } Q_0 = 3 \cdot 10^3).$$

L'originalité du système est qu'il atteint effectivement cette sensibilité pour des puissances d'excitation P de l'ordre de 10⁻¹¹ W.

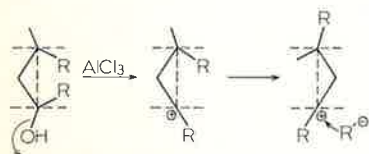
L'intérêt de ce spectromètre réside dans la possibilité d'observer la R.P.E. dans des substances à très long temps de relaxation, où le phénomène n'est pas détectable dans les spectromètres usuels à cause de la saturation.

(Laboratoire de physique et métrologie des oscillateurs du C.N.R.S.)

L'action du mélange équimoléculaire $AlCl_3 + AlLiH_4$ (qui génère AlH_2Cl) sur les alcools **1** et **2a** s'effectue avec rétention de la configuration du carbone fonctionnel. Nous proposons un mécanisme concerté faisant intervenir transitoirement une liaison entre le groupe-ment hydroxyle et l'atome métallique de l'hydrure complexe AlH_2Cl (schéma A) :



Ce mécanisme est généralisable à une grande variété d'alcools. L'inversion de la stéréochimie du site réactionnel que l'on observe chez les ferrocénocyclénols *endo* pourrait s'interpréter en envisageant une participation de l'atome de fer dans des liaisons avec la molécule d'hydrure complexée; ce qui nécessiterait l'intervention d'une deuxième molécule d'agent réducteur attaquant le substrat par la face *exo*. Les alcools **1** traités par $AlCl_3$, à l'ébullition de l'éther, puis par l'eau ou $AlLiH_4$, donnent respectivement les composés **2a** et **2b**. Les transformations évoluent avec une inversion de configuration qui s'explique par un retournement du carbocation « cinétique », formé par départ de l'hydroxyle selon une direction privilégiée dégagée par rapport au squelette ferrocénique.



Les alcools **2a** qui présentent au départ la conformation requise pour former le carbonium « thermodynamique » subissent les transformations précédentes avec rétention de configuration. Une rétention s'observe également dans les attaques nucléophiles des alcools secondaires **4** préalablement traités par $AlCl_3$. Cette rétention traduit la plus grande stabilité configurationnelle des carboniums secondaires par rapport aux carboniums tertiaires. (Laboratoire des organométalliques et Laboratoire de polarographie organique associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, boulevard Gabriel, 21000 Dijon, France.)

Méthodes d'assignation, par étude spectroscopique de solutions solides, de bandes d'absorption I.R. et Raman de sulfates doubles $M^I M^{III}(SO_4)_2$, par MM. J. Bernard *, R. Perret ** et P. Couchot *.

De nombreux sulfates doubles $M^I M^{III}(SO_4)_2$, tels $CsM^{III}(SO_4)_2$ ($M^{III} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$) cristallisent dans le système hexagonal, de groupe spatial D_3^d , avec $Z = 1$. L'analyse par la méthode du groupe facteur indique que les bandes observées en spectroscopie Raman sont de type A_1 ou E, et de type A_2 ou E en absorption infrarouge. En substituant, dans $CsFe(SO_4)_2$, Fe^{3+} par Al^{3+} ou Cr^{3+} , la symétrie du cristal est abaissée, on observe expérimentalement sur les spectres I.R. des solutions solides $CsCr_x Fe_{(1-x)}(SO_4)_2$ et $CsAl_x Fe_{(1-x)}(SO_4)_2$ une levée de dégénérescence sur certaines bandes, qui sont donc celles de type E, et un déplacement continu, quand x varie de 0 à 1, pour d'autres bandes, qui sont donc celles de type A_2 en infrarouge. Ont été ainsi assignées les bandes de vibrations internes de l'ion sulfate ainsi que les bandes dues aux liaisons M^{III} -oxygène dans ces composés hexagonaux.

(* Laboratoire de chimie-physique, Faculté des Sciences et des Techniques, 32, rue Mégevand, 25030 Besançon Cedex; ** Laboratoire de recherche sur la réactivité des solides, Faculté des Sciences Mirande, 21000 Dijon.)

L'actualité chimique - Mars 1976

Section de Lyon

Réunion du jeudi 17 avril 1975

Présidence : Mme Bonnelle.

Au cours de cette réunion, organisée par M. J. Tousset, les conférences de mise au point suivantes ont été présentées :

Développements de la spectroscopie X.P.S. dans l'étude des composés solides, par G. Hollinger, Y. Jugnet, P. Pertosa et Tran Minh Duc.

Les possibilités qu'offre la détermination des énergies de liaison des niveaux atomiques de cœur par spectroscopie des photoélectrons X (X.P.S. ou E.S.C.A.) pour obtenir des informations sur les propriétés chimiques et physiques de composés inorganiques sont exposées. Afin de dégager sans ambiguïté les corrélations entre les spectres de photoémission et les données physico-chimiques de l'état fondamental neutre (telles que par exemple le degré d'oxydation, les distributions de charge sur les atomes, le potentiel de Madelung...), les processus intrinsèques à la photoionisation doivent être séparés. Ainsi seront discutés les problèmes liés au niveau de référence et les phénomènes dus à l'état final ionisé : énergie de relaxation, multiplets et satellites. Ces effets peuvent être mis à profit pour caractériser la structure électronique, les propriétés magnétiques et le degré de covalence des liaisons dans les composés étudiés. Enfin les conséquences expérimentales inhérentes à la sensibilité spécifique de l'E.S.C.A. aux atomes de surface seront traitées.

(Laboratoire de chimie nucléaire, Institut de Physique Nucléaire (et I N2 P3), Université Claude-Bernard Lyon-1.)

Étude des électrons de valence par la spectroscopie de photoélectrons (E.S.C.A.), par J. Verbist.

L'étude du cortège électronique de valence dans les solides et les molécules peut se faire par l'exploitation de divers éléments de leur spectre de photoélectrons. On envisagera de quelle manière il est possible d'accéder à la position des niveaux d'énergie, à leur population électronique, ainsi qu'à la géométrie des orbitales; comment on peut aussi étudier des niveaux non occupés à l'état fondamental, déterminer l'état de spin d'une couche de valence incomplète, ainsi qu'obtenir une estimation de la polarisabilité moléculaire. (Laboratoire de spectroscopie électronique, Facultés Universitaires de Namur, Belgique.)

Spectres Auger $M_{4,5}N_{6,7}N_{6,7}$ du gadolinium, par G. Dufour.

Les spectres Auger $M_{4,5}N_{6,7}N_{6,7}$ émis par une cible métallique de gadolinium, bombardée soit par des rayons X soit par des électrons, ont été analysés. Ils seront discutés comparativement en tenant compte des différents processus d'interaction du faisceau incident avec la cible et des probabilités relatives d'excitation et d'ionisation de la couche 3d. (Laboratoire de chimie physique, Université Paris-VI.)

Spectroscopie E.S.C.A. des iodures de thallium et des iodures alcalins par L. Porte et A. Tranquard.

Les iodures alcalins RbI , CsI , NH_4I , l'iodure de thallium TlI et les tri-iodures correspondant ont été étudiés par E.S.C.A. Une attention particulière a été portée sur la mesure des largeurs à mi-hauteur (Imh) des signaux photoélectriques. Les divers facteurs influençant les Imh seront discutés.

Les pics photoélectriques de l'iode dans les tri-iodures alcalins ($Imh = 2,6$ eV) sont trouvés plus larges que dans les iodures ($Imh = 1,8$ eV). Cet élargissement, attribué à des sites différents est examiné en regard des structures cristallographiques, et permet de conclure à l'existence de I_3^- dans RbI_3 comme dans CsI_3 et NH_4I_3 . Pour TlI_3 , la Imh est seulement 2,1 eV, ce qui n'est pas en faveur de l'hypothèse de la présence de I_3^- dans ce composé. (Laboratoire de physico-chimie minérale III, Université Claude-Bernard Lyon I.)

Application de l'U.P.S. à l'étude des surfaces, par J. Lecante.

On passe en revue les récentes applications à l'étude des surfaces de la spectroscopie de photoélectrons émis sous rayonnement ultraviolet lointain (U.P.S.) : Étude de surfaces propres : détermination des états électroniques localisés en surface (états de surfaces intrinsèques),

Étude de surfaces avec adsorbats : disparition des états de surface intrinsèques, détermination des niveaux orbitaux des espèces adsorbées. Toutes ces expériences nécessitent une parfaite caractérisation des surfaces propres ou des surstructures par D.E.L. et spectroscopie Auger. Toutefois l'interprétation des résultats obtenus est toujours délicate en l'absence d'une théorie complète et facilement utilisable de la photoémission.

Actuellement l'expérimentation en U.P.S. s'oriente vers l'analyse angulaire et énergétique simultanées des photoélectrons. On peut ainsi s'attendre à obtenir des informations détaillées sur la structure de bande du solide et de sa surface. Particulièrement bien adaptée à l'étude de la chimisorption, l'U.P.S. résolue angulairement, devrait permettre de répondre aux questions fondamentales posées : localisation et énergie de liaisons des adatoms, symétrie des liaisons réalisées.

(Service de physique atomique, Section d'Études des Interactions Gaz-Solides, Centre d'Études Nucléaires de Saclay.)

Electron spectroscopy and surface electronic structure,
by C. R. Brundle.

The combined use of X.P.S. and U.P.S. to assist in the electronic structure determination for some selected adsorption system (Au, Ni, Cu and Mo plus various small molecules) is discussed. It is shown that in many cases it is possible, for simple systems, to determine from the chemical shifts of core-levels and the valence region spectra :
1. Whether an adsorbed molecule is dissociated or not,
2. To derive some information concerning the nature of the bonding between adsorbate and substrate.

The factors contributing to the shifts between adsorbate molecule levels in the gas phase and in the adsorbed state are discussed. In addition a knowledge of core-level ionization cross-sections allows a semi-quantitative determination of the relative concentrations of different elements at the surface and variation of the ejection angle allows one to decide which of these atoms are at the surface and which below it.

(Chemistry Department, University of Bradford, Grande-Bretagne.)

L'E.S.C.A. et le degré d'oxydation des cations cobalt dans des oxydes purs ou déposés sur alumine,
par J. Grimblot, J. P. Bonnelle et A. D'Huysser.

Le but de cette communication est de montrer les possibilités de l'E.S.C.A. dans l'étude de l'environnement et du degré d'oxydation de cations métalliques à la surface de catalyseurs. Pour ce faire, dans le cas du cobalt, nous utiliserons deux paramètres : présence et amplitude d'un pic satellite pour le niveau $Co\ 2p_2$ et importance de glissements chimiques.

En effet, dans une première note, nous avons montré comment on pouvait déterminer l'état de réduction de l'oxyde Co_3O_4 grâce à l'amplitude du pic satellite. De même, nous avons déterminé les glissements chimiques de $Co^{2+}(t)$, $Co^{3+}(o)$ par rapport au Co^0 . L'ensemble de ces résultats nous permet de mieux préciser l'état de surface de catalyseurs à base de cobalt déposé sur alumine étudiés par ailleurs. En particulier, nous sommes en mesure d'apprécier la teneur en métal pour que celui-ci soit réparti en monocouche sur l'alumine et de déterminer l'état du cobalt après un traitement oxydant (O_2) ou réducteur (H_2 ou vide).

L'étude se poursuit actuellement dans le cas de catalyseurs plus complexes contenant davantage d'éléments métalliques.
(Laboratoire de catalyse, Université des Sciences et Techniques de Lille.)

La spectroscopie d'électrons : un outil pour la caractérisation de catalyseurs de nickel supportés,
par J. Vedrine.

On a effectué des mesures E.S.C.A. comparatives sur un monocristal de nickel, sur du nickel de Raney et sur deux catalyseurs de nickel : l'antigorite et une silice amorphe imprégnée par l'hydroxyde de nickel.

On a déterminé les énergies de liaison des niveaux de cœur de $Ni\ 2p$, $Si\ 2s$ et $Si\ 2p$; les écarts d'énergie entre les pics $Ni\ 2p$ et leurs satellites et, enfin, les rapports d'intensités Ni/Si . On a pu suivre l'influence des conditions de déshydratation et éventuellement de réduction par l'hydrogène sur ces paramètres et caractériser l'étape correspondant dans le cas de l'antigorite à la formation d'oxyde de nickel supporté sur feuillets de silice. On a pu montrer que lorsque des particules de nickel orientées par épitaxie se forment lors de la réduction de l'antigorite, les atomes de Ni et Si sont encore co-engagés dans une forme cristalline de l'antigorite.
(Institut de Recherches sur la Catalyse, Villeurbanne.)

A la fin de la réunion, les participants se sont retrouvés autour de M. Boidin, Président de l'Université de Lyon I, pour l'inauguration

des bâtiments et des installations scientifiques du centre E.S.C.A. de Lyon, et notamment du spectromètre Hewlett-Packard E.S.C.A. 5950 A qui en complète l'équipement.

Section de Mulhouse

Réunion du vendredi 14 novembre 1975

Présidence : M. Faure, Président

Au cours de cette réunion, les communications suivantes ont été présentées :

Application de la polymérisation cationique à la synthèse de copolymères bigreffés,
par A. Vidal.

Le fait que la vitesse de méthylation de $t\text{-BuCl}$ par Me_3Al est de plusieurs ordres de grandeur plus rapide que celle de $t\text{-BuI}$ a procuré les bases d'une nouvelle méthode de synthèse pour la préparation de copolymères bigreffés (1).

L'étude de la synthèse et caractérisation (2) et des propriétés (3) de copolymères bigreffés bien définis, par exemple : poly[(éthylène-co-propylène-co-hexadiène 1,4)- g -styrène- g - α -méthylstyrène)] et poly[(éthylène-co-propylène-co-hexadiène 1,4)- g -styrène- g -isobutylène], préparés à partir d'ions carbéniums sera présentée.

Les copolymères bigreffés ont été synthétisés par chlorobromuration d'un terpolymère éthylène-propylène-diène et initiation sélective dans un premier temps, de la polymérisation du styrène puis de celle de l' α -méthylstyrène ou de l'isobutylène par le polymère chlorobromé en présence d'un composé alkylaluminium.

L'homogénéité du copolymère greffé, sa composition et son poids moléculaire ont été déterminés par extraction sélective, résonance magnétique nucléaire, osmométrie et perméation par chromatographie sur gel.

Des films préparés par évaporation de solutions benzéniques des copolymères greffés montrent, en l'absence de toute réticulation chimique, des résistances à la rupture élevées, donc un caractère d'élastomère thermoplastique. De même des études des propriétés dynamiques ont été effectuées.

Références

(1) J. P. Kennedy, N. V. Desai and S. Sivaram, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 6386.

(2) J. P. Kennedy, *J. Polymer Sci. Chem. Part.*, 1975, **13**, 1765-1781.

(3) J. P. Kennedy and A. Vidal, *J. Polymer Sci. Chem.*, part. in press, 1975.

(Centre de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides.)

Applications cinétiques de la polymérisation amorcée par l'action d'un champ électrique intense,
par M. Brendlé et A. M. Ilvoas.

L'ionisation par effet de champ à partir d'aspérités positives permet de déclencher la polymérisation cationique sans contre-ions de nombreux monomères en phase liquide.

Il a pu être montré qu'avec des monomères ultra secs ($[H_2O] < 10^{-9}$ mole/l), il y a identité entre la charge spatiale et l'ensemble des espèces ioniques macromoléculaires en croissance. Dans ces conditions, moyennant la simple détermination d'une vitesse de polymérisation R et de la charge spatiale q , il est possible d'accéder à la constante de vitesse de propagation k_p pour des polymérisations cationiques sans contre-ions par la relation simple :

$$R = k_p m q$$

où m représente la concentration en monomère.

Des valeurs de k_p plus élevées que celles généralement admises ont ainsi pu être trouvées dans le cas du styrène ($2,5 \cdot 10^7\ M^{-1}\ s^{-1}$) et de l' α -méthylstyrène ($4 \cdot 10^7\ M^{-1}\ s^{-1}$).

En milieu moyennement sec, la possibilité de déterminer des concentrations en eau très faibles ($10^{-8} < [H_2O] < 10^{-6}$ m/l) et d'accroître le degré de siccité par injection de charges a pu être mis en évidence.
(Laboratoire de chimie-physique de l'E.S.C.M., Centre de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides, C.N.R.S.)

Quelques aspects physico-chimiques de la teinture des fibres acryliques en milieu de solvant,
par M. Durant, J. C. Gelly, P. Jacques et J. Faure.

La teinture des fibres acryliques se fait habituellement en milieu aqueux par des colorants cationiques. Les impératifs écologiques et écono-

miques ont conduit les recherches vers la réalisation de teinture à partir des solvants organiques facilement récupérables, tels que le perchloréthylène déjà utilisé dans la teinture des polyamides (procédé S.T.X.).

L'utilisation de colorants ioniques dans ces solvants peu polaires pose de nombreux problèmes, liés principalement au faible rendement des teintures effectuées.

Les études, en milieu aqueux et en milieu de solvant, des interactions à l'interface fibre-bain de teinture, par potentiel d'écoulement, et des cinétiques de teinture ont permis de proposer de nouveaux bains de teinture dans lesquels la vitesse de teinture est comparable à celle obtenue en milieu aqueux.

(Laboratoire de photochimie générale.)

Section de Toulouse

Réunion du mardi 4 mars 1975

Présidence : M. Poilblanc, Président

Au cours de cette réunion les communications suivantes ont été présentées :

Utilisation d'une méthode de pseudopotential pour le calcul de la structure électronique de valence des molécules, par Ph. Durand et J. C. Barthelat.

Les méthodes de pseudopotential se caractérisent par l'introduction dans les calculs moléculaires de potentiels effectifs ou pseudo-potentiels associés aux noyaux et aux électrons des couches internes des atomes. Ces pseudopotentiels sont déterminés par voie entièrement théorique à partir de calculs atomiques [1].

L'étude de la structure électronique d'une molécule se réduit à l'étude des électrons de valence dans le champ des pseudopotentiels atomiques, L'hamiltonien effectif de valence, exprimé en unités atomiques, a pour expression :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N_v} \left[-\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_A V_A(i) \right] + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

N_v : nombre d'électrons de valence,

$-\frac{1}{2} \Delta_i$: terme d'énergie cinétique de l'électron i ,

$V_A(i)$: pseudopotential de l'atome A « vu » par l'électron i ,

$\frac{1}{r_{ij}}$: terme de répulsion électrostatique entre les deux électrons de valence i et j .

Lorsqu'il est possible de comparer les calculs effectués à l'aide de notre méthode de pseudopotential à des calculs *ab initio* faisant intervenir tous les électrons, l'expérience acquise jusqu'à ce jour, montre que les deux types de calculs conduisent également à un accord satisfaisant entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales pour les observables suivantes : longueurs des liaisons, angles entre les liaisons, constantes de force des liaisons, barrières à la rotation. Les tableaux ci-dessous donnent quelques exemples des résultats obtenus.

L'introduction récente des méthodes de pseudopotential en chimie quantique marque une étape décisive dans la possibilité d'étudier systématiquement, par voie entièrement théorique, à l'aide de calculs

Tableau 1.

Évolution de l'angle \widehat{HXH} dans la série XH_2 ($X = O, S, Se$).

Molécule H_2X	Angle \widehat{HXH} (en degrés)	
	Pseudo-potential	Expérience
H_2O	101,0	104,5
H_2S	94,3	92,2
H_2Se	94,3	91,0

Tableau 2.

Barrières à la rotation en kcal/mole et longueurs des liaisons B-N et P-N en Å des molécules BH_3NH_3 et BH_3PH_3 .

Molécule	Observable	Pseudo-potential	Expérience	Hartree-Fock complet
BH_3NH_3	Longueur de la liaison B-N	1,54	1,56	1,59 (a)
	Barrière à la rotation	2,98	—	2,93 (a)
BH_3PH_3	Longueur de la liaison P-N	1,92	1,94	2,08 (b)
	Barrière à la rotation	2,00	2,47	1,72 (b)

(a) W. E. Palke, *J. Chem. Phys.*, 1972, 56, 5308.

(b) J. R. Sabin, *Chem. Phys. Letters*, 1973, 20, 212.

Tableau 3.

Barrières à la rotation en kcal/mole des molécules XH_3-YH_3 avec $X, Y \in \{C, Si, Ge\}$.

Molécule	Pseudo-potential	Expérience	Hartree-Fock complet
CH_3-CH_3	3,19	2,928 (infrarouge)	3,5 (a)
CH_3-SiH_3	1,40	1,665 (micro onde)	1,44 (b)
CH_3-GeH_3	1,22	1,239 (micro onde)	
SiH_3-SiH_3	1,05	1 à 1,2 (estimation)	
SiH_3-GeH_3	1,02	1,1 (estimation)	
GeH_3-GeH_3	1,09	1,2 à 1,49 (infrarouge)	

(a) R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 965.

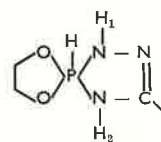
(b) A. Veillard, *Chem. Phys. Letters*, 1969, 3, 128; C. S. Ewig, W. E. Palke and B. Kirtman, *J. Chem. Phys.*, 1974, 60, 2749.

courts et peu onéreux, les propriétés de valence des molécules contenant n'importe quel atome du tableau périodique.

[1] Ph. Durand et J. C. Barthelat, *Chem. Phys. Letters*, 1974, 27, 191; *Theoret. Chim. Acta* (Berl.), sous presse. (Laboratoire de physique quantique, Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex.)

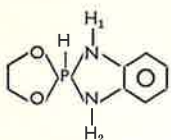
Sur la structure de spiroposphoranes à liaison P-H dérivés de la benzamidrazone et de l'orthophénylène diamine. Mise en évidence par spectrographie I.R. de l'équilibre $P_{III} \rightleftharpoons P_V$, par R. Mathis, M. Barthelat, Y. Charbonnel et J. Barrans.

1) L'étude en spectrographie I.R. (nombre d'onde $\nu_{0-1}(\text{NH})$: variation de ce nombre d'onde dans les solvants), des spiroposphoranes dérivés d'amidrazones, de type



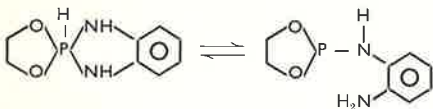
a permis de montrer que le groupement NH_1 , voisin de l'atome d'azote est en position apicale, et le groupement NH_2 voisin du carbone en position équatoriale.

2) L'étude des composés de l'orthophénylène diamine de type a mis en évidence



a) l'inéquivalence des deux groupements NH (ceci est en faveur d'une structure bipyramide trigonale),

b) l'existence d'un équilibre entre les formes P_{III} , P_V .



Réunion du mardi 22 avril 1975

Présidence : M. Poilblanc, *Président*

Au cours de cette réunion les communications suivantes ont été présentées :

Application de la théorie de Pearson à l'étude d'équilibres chaîne-cycle présentés par des composés organophosphorés,
par A. Munoz, G. Gence et M. Koenig.

L'application de la théorie des acides mous et des bases molles de Pearson aux systèmes acido-basiques se heurte souvent à l'évaluation des duretés respectives des acides et des bases en présence. Ainsi, dans le cas des composés organophosphorés, le problème qui se pose est de savoir, d'abord, si l'atome de phosphore est un acide ou une base, au sens de Pearson, puis de connaître sa dureté.

Nous avons essayé de résoudre ces problèmes dans le cas du système :



X = OH, NHR, COOH, CONH₂, SH.

où l'atome de phosphore de la forme tricoordinée est l'acide et le groupement XH la base.

Dosage ampérométrique du lactate à l'aide d'une électrode à enzyme,
par H. Durliat.

Un excès de L-lactate dans l'organisme provoque l'acidose lactique qui ne présente pas de signes cliniques spécifiques. Il est donc nécessaire de doser le L-lactate dans le sang pour établir un diagnostic. Une méthode électrochimique, utilisant une électrode à enzyme, est mise au point. Le lactate diffuse au travers d'une membrane semi-perméable et en présence d'hexacyanoferrate (III) de potassium et de L-lactate déshydrogénase, il est oxydé en pyruvate. L'hexacyanoferrate (II) formé est oxydé à potentiel imposé sur électrode de platine, d'or ou de carbone vitreux. L'intensité du courant traversant le circuit est proportionnelle à la concentration de lactate dans la solution. Cette méthode présente divers avantages sur la méthode spectrophotométrique classique : elle est moins onéreuse car l'enzyme peut être récupérée et servir un grand nombre de fois, la réponse est plus rapide et l'échantillon de sang n'a pas besoin de subir un traitement préalable.

(Laboratoire de chimie physique et électrochimique, Université Paul-Sabatier, Toulouse).

Nouveaux Membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Audiau (MM. Horeau et Guillaume),
Baute Robert, professeur (MM. Colleter et Deffieux),
Baverz Michel (MM. Horeau et Guillaume),
Bazbouz Akram, D.E.A. (M. Christol et Mlle Plénat),
Bellan Jacques, maître assistant (MM. Rossi et Saqui-Sannès),
Benattar André, ingénieur (MM. Glacet et Hasiak),
Casado-Linarejos Julio, professeur (MM. Ribas-Marqués et Potier),
Claus Jacques, ingénieur (M. Maréchal et Mlle Péraud),
Mlle Cossy Janine (MM. Muzart et Pete).

MM. Cousse Henri (MM. Horeau et Guillaume),
Delaby Pierre-André (MM. Horeau et Guillaume),
Demay (MM. Horeau et Guillaume),
Dodey Pierre, docteur 3^e cycle (MM. Tiroulet et Gautheron),
Ghosez Léon, professeur (MM. Krief et Bruylants),
Godard Robert, ingénieur (MM. Tremillon et Poitrenaud),
Gringore Olivier, assistant (MM. Rouessac et Brown),
Hardy (MM. Horeau et Guillaume),
Haslouin Jany (MM. Rouessac et Brown),
Josefczak (MM. Horeau et Guillaume),
Joud Jean-Charles, docteur ès sciences (MM. Bonnier et Mathieu),
Khedija Hamed, maître de conférences (MM. Chanon et Gallo),
Lemétais Patrick, chercheur (MM. Fleury et Carpentier),
Maciejewski Lucien, assistant (MM. Horeau et Guillaume),
Mlle Maillot (MM. Horeau et Guillaume),
MM. Mardiguan (MM. Horeau et Guillaume),
de Meester Étienne, licencié sciences (MM. Horeau et Guillaume),
Razavi (MM. Horeau et Guillaume),
Ruiz-Hitzky Eduardo (MM. Horeau et Fripiat),
Saperas Bernard (MM. Viallet et Constant),
Surpateanu Gheorghe, chercheur (MM. Lablache-Combié et Karafiloglou),
Toledano Jean-Michel (MM. Depezay et Le Merrer),
Mme Travert Josette, assistant (MM. Horeau et Guillaume),
M. Verot (MM. Horeau et Guillaume),
Mlle Yokoy-Kawamura Yolanda, ingénieur chimiste (M. Schwing et Mme Goetz).

Nécrologie

Professeur D. Ivanov, Membre depuis 1932, Membre d'honneur (Université de Sofia).

Professeur D. Ripan, Membre depuis 1958 (Université de Cluj, Roumanie).

M. J.-P. Zwilling, Membre depuis 1932.

Le Professeur Dimiter Ivanov

Le 25 octobre 1975 mourrait subitement, à Sofia, à l'âge de 81 ans, le Professeur Dimiter Ivanov, Membre de l'Académie Bulgare des Sciences, Savant de réputation mondiale et grand Ami de la France, il devint Membre de la Société Chimique de France en 1924. Il en fut élu Membre d'Honneur en 1972. Il a publié de nombreux mémoires dans notre Bulletin ainsi que diverses notes dans les Comptes Rendus de notre Académie des Sciences.

Il participait volontiers à nos activités scientifiques, notamment en 1962 où il présenta une Conférence au 1^{er} Colloque International sur les Organométalliques et en 1971, à Lyon, lors de la célébration du Centenaire de la naissance de Victor Grignard.

Dimiter Ivanov est né le 13 octobre 1894 à Makotzevo.

Le début de la carrière du jeune chimiste se déroulera tantôt en Bulgarie, tantôt en France.

Brillant élève, à la suite d'un concours où la langue étrangère était le français, il obtient une bourse pour venir étudier la chimie dans notre pays.

En 1914-1915, il prépare la licence à la Faculté des Sciences de Lyon et entre à l'École de Chimie, seul étudiant étranger parmi les 50 élèves. En fin d'année, il est reçu à l'examen de Chimie Industrielle, mais la guerre l'oblige à retourner en Bulgarie. Il y terminera ses études en 1920, à l'Université de Sofia.

En 1921, une bourse du Gouvernement Français lui est attribuée. Il choisit la Faculté des Sciences de Nancy dans l'espoir de travailler avec Victor Grignard, dont la réputation était grande et qui avait obtenu le prix Nobel en 1912. Mais, dans l'intervalle, Victor Grignard fut nommé à Lyon.

Il séjournera trois ans à Nancy, de 1921 à 1924. Il y acquiert le diplôme d'ingénieur chimiste et y prépare une thèse de Doctorat sous la direction de Gustave Vavon.

Sa première publication, faite en collaboration avec son Maître, date de 1923 et a pour objet *Hydrogénation catalytique et empêchement stérique*.

En 1924, il publie dans le Bulletin de la Société Chimique de France un mémoire sur les organomagnésiens. Ce mémoire retient l'attention de Victor Grignard qui le félicite et l'encourage à poursuivre ses recherches dans cette voie.



Le Professeur Dimiter Ivanov

De nouveau, en 1926, une bourse Rockefeller lui permet de revenir en France. Cette fois-ci il pourra enfin rencontrer Victor Grignard avec lequel il travaillera à Lyon en 1926-1927. Toutefois, le jeune

chimiste montre une indépendance de caractère et une originalité qui ne faibliront pas avec les ans.

Il développe ses propres thèmes, heureux toutefois d'en discuter à tout instant avec son Maître et de recevoir ses conseils.

Rentré en Bulgarie, il y forme de nombreux élèves et développe avec bonheur la chimie des organomagnésiens polyfonctionnels, bientôt appelés « réactifs d'Ivanov ».

L'œuvre scientifique de Dimiter Ivanov est considérable. Plus de 180 mémoires, notes et monographies couvrent trois domaines principaux :

- les organomagnésiens et leurs réactions,
- la structure des composés du groupe des dypnopinacones,
- l'étude des composants des huiles essentielles bulgares.

Sa carrière à l'Université de Sofia débute en 1920 comme Assistant. Il devient Maître de Conférences en 1926.

Il est Professeur titulaire de la Chaire de chimie organique de 1937 à 1962, et Doyen de la Faculté des Sciences Physiques et Mathématiques en 1939-1940.

À l'Académie Bulgare des Sciences, il est élu Correspondant en 1948 et Académicien en 1961. Il y crée, en 1962, le Laboratoire de synthèse organique qu'il dirigera jusqu'en 1972 et dont il restera un membre très actif jusqu'à sa mort.

Il recevra diverses distinctions honorifiques et médailles :

- Prix Houzeau de l'Académie des Sciences de l'Institut de France en 1932,
- Ordre de Saint-Alexandre en 1939,
- Prix Dimitrov en 1959,
- Ordre Cyrille et Méthode en 1970.

Dimiter Ivanov a eu la chance de rencontrer deux grands savants français : Gustave Vavon et Victor Grignard.

Il leur garda toujours reconnaissance et admiration. Dans son bureau de l'Institut de Chimie Organique de l'Académie des Sciences il aimait à travailler devant le portrait de Victor Grignard, agrandissement d'un médaillon reçu à Lyon de son illustre Maître.

Nombreux sont les chimistes français qui l'ont connu et aimé et qui garderont un fidèle souvenir de ce savant doué d'une activité et d'une personnalité peu communes.

H. Normant.

Demandes et offres diverses

Ingénieur en chimie et détonique explosifs d'amorçage et en analyse de sécurité de systèmes pour les problèmes pyrotechniques, recherche scientifique pratiquant l'analyse thermodynamique en économie totalement étatique sans extraction de profits, ni bénéfices, ni pertes. Écrire à M. G. Angerand, 76, rue Lecourbe, 75015 Paris.

A vendre :

Bibliothèque scientifique de Georges Jaubert (ancien Directeur de la Revue Générale de Chimie pure et appliquée).

Bibliothèque d'environ 1 000 volumes, 300 plaquettes et tirages à part et un lot de Revues et Bulletins. Les livres de cette bibliothèque, publiés pour la plupart entre 1850 et 1920, concernent principalement la chimie organique, la chimie médicale, l'électrochimie, la fabrication du froid, les turbines, les teintures, etc.

Parmi les revues réunies par année figurent : le Journal of the Chemical Society, l'American Chemical Journal, le Bulletin technologique de l'École des Arts et Métiers, le Farber Zeitung, etc. Écrire à Francis Roux-Devillas, 12, rue Bonaparte, 75006 Paris.

A vendre :

Bull. Soc. Chim. de 1967 à 1974 inclus. Tables générales : a) 1917-1926 ; b) 1927-1933.

Écrire à M. Jullien Paul, 9, rue des Filmins, 92330 Sceaux.

Jeune algérien, Dr en Chimie, Université de Paris, sérieuses références professionnelles (domaine élastomères, matières plastiques, chromat-spectro). Connaissance parfaite en langues française et arabe, notions d'anglais, étudiera toutes propositions chimiques industrielles ou commerciales pour l'Algérie. Écrire à : Kerboub, 47, avenue Paul-Langevin, 92260 Fontenay-aux-Roses.

Recherche livres d'occasion :

Cinétique chimique appliquée (Jungers), ed. Technip.

Analyse cinétique de la transformation chimique (Jungers et Sajus), ed. Technip. Chimie générale-Cinétique chimique (Pannetier et Souchay).

Écrire à R. Bonnaire, 2, rue Gustave-Larroumet, 75015 Paris.

A vendre :

Collection du Bulletin de la Société Chimique de France des années 1961 à 1974, par année ou en totalité. Écrire J. F. Laporte, 21, rue du Midi, 92200 Neuilly.

Ingénieur, 27 ans. Production et transformation plastique. C.N.A.M. Paris et M. Sc. Chim. (Université Montréal). Angl. 3 années expér. professionnelles. Recherche poste recherche appliquée. Développement. Domaine des matériaux plastiques. Écrire

à Claude Boisserie, chez Vincent Carrier, 3, square J.-P.-Thimbaud, 93100 Montreuil. Tél. 858.80.63.

A vendre :

Chemical Abstracts 1950 à 1959 inclus, volumes reliés avec tables d'auteurs de matières et de formules.

Bull. Soc. Chim. 1935-1947 mémoires et documentation ; 1948-1950 mémoires également reliés. Écrire Soc. Chim. n° 229.

A vendre :

Chromatographe en phase gazeuse « Intersmat » type IGC 12M, à double colonne (adapté pour $\Phi=1/4$), avec détection par catharomètre. Appareil pour chromatographie analytique en excellent état (révision en septembre 1975). Acheté fin 1970. Écrire Soc. Chim. n° 230.

A vendre :

Un chromatographe en phase gazeuse « Carlo Erba » Fractovap, modèle C.V. série 200, à double colonne avec programmation linéaire de température et détection par catharomètre. Appareil équipé d'un ensemble automatique d'injection et de prélèvement pour chromatographie préparative et d'un discriminateur de pics. Matériel ayant peu servi et en parfait état, acheté en 1969. Écrire Soc. Chim. n° 231.

Bulletin de la Société Chimique de France

janvier-février 1976

SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

- | | | | |
|---|---|----|---|
| Étude comparée par RMN et calorimétrie de la complexation de composés (XYZ)P par BH ₃ | G. JUGIE, C. JOUANY, L. ÉLÉGANT, J.-F. GAL & M. AZZARO | 1 | Basicities of P(XYZ) ₃ compounds towards borane. Comparative investigation by NMR and reaction enthalpies |
| Exploitation générale des neutralisations de mélanges de protolytes | G. NOWOGROCKI, J. CANONNE & M. WOZNIK | 5 | Neutralisation of protolyte mixtures |
| Activation des argiles | M. B. MAKKI & C. FLICOTEAUX | 15 | Activation of clays |
| Contribution à l'étude des sulfures mixtes ZnS — Co _{1-m} S et ZnS — Ni _{1-m} S | N. BLATON & J. GLIBERT | 23 | Studies on mixed sulphides ZnS — Co _{1-m} S and ZnNi _{1-m} S |
| Sur une électrode de référence stable dans la N-méthylpyrrolidone (Note de laboratoire) | M. BRÉANT & M. LAVERGNE | 28 | A stable reference system in N-methylpyrrolidone |
| Étude de la formation de composés organiques volatils dans des modèles d'atmosphères primitives contenant H ₂ S | F. RAULIN & G. TOUPANCE | 29 | Formation of volatile organic compounds in models of primitive atmospheres containing H ₂ S |
| Sur la recherche et l'identification des hydrocarbures dissous dans l'eau | M. CHAIGNEAU & M. CHASTAGNIER | 40 | Extraction and identification of hydrocarbons dissolved in water |
| Contribution à l'étude du comportement de molécules sous l'influence des ultrasons. I. — Formation d'hydrogène par irradiation ultrasonore d'une solution aqueuse d'hydrogène sulfuré | G. CAUWET, C. M. COSTE, H. KNOCHE & J.-P. LONGUEMARD | 45 | Studies on the behaviour of molecules under the influence of ultrasonics. I. — Hydrogen formation by ultrasonic irradiation of an aqueous solution of hydrogen sulphide |
| Étude électrochimique de l'iode et du brome dans le fluorure d'hydrogène anhydre | J. DUGUA, O. VITTORI, & M. PORTHHAULT | 49 | Electrochemistry of iodine and bromine in anhydrous hydrogen fluoride |
| Étude des interactions moléculaires par spectroscopie électronique. Complexation par transfert de charge des diazines en présence d'iode | G. LAUNAY & B. WOJTKOWIAK | 53 | Study of molecular interactions by electronic spectroscopy. Complexation by charge transfer of diazines in the presence of iodine |
| La phase ternaire non stœchiométrique Zr(S ₂ Se _{1-x}) ₂ | A. GLEIZES & Y. JEANNIN | 57 | The ternary non-stoichiometric phase Zr(S ₂ Se _{1-x}) ₂ |
| Propriétés catalytiques des complexes des métaux précieux : carbonylation du méthanol en acide acétique par les composés du rhodium | D. BRODZKI, C. LECLÈRE, B. DENISE & G. PANNETIER | 61 | Catalytic properties of precious metal complexes : Carbonylation of methanol to acetic acid by rhodium compounds |
| Étude dipolaire d' α -halogénodécalones <i>trans</i> . II. — Évaluation des moments dipolaires théoriques par calcul semi-empirique des charges | R. BARLET, H. CHOUKROUN & R. SAGNES | 66 | Dipolar study <i>trans</i> -fused α -halodecalones. II. — Theoretical study |
| Action des ions Ag(I) sur les produits d'hydrolyse de l'ion éthylétain | D. JOISSON & M. DEVAUD | 71 | Action of Ag(I) ions on the hydrolysis products of the ethyl tin ion |
| Utilisation de nodules de manganèse océaniques comme catalyseurs de dépollution | J.-L. BOUSQUET, C. M. COSTE & H. KNOCHE | 74 | Using ocean manganese nodules as depollution catalysts |
| Les tétrafluoroantimonates III de cations divalents [M(H ₂ O) ₆](SbF ₄) ₂ (M = Co, Ni, Cu, Zn) | N. HABIBI, B. DUCOURANT, J.-F. HERZOG & R. FOURCADE | 77 | The tetrafluoroantimonates III of divalent cations M(SbF ₄) ₂ .6 H ₂ O (M = Co, Ni, Cu, Zn) |
| Étude du diagramme CuFe ₂ O ₄ — CuGa ₂ O ₄ — Li _{0,5} Ga _{2,5} O ₄ | J. LOPITAUD, J.-C. TELLIER, M. LENGLET & A. ERB | 81 | Study of the diagram CuFe ₂ O ₄ — CuGa ₂ O ₄ — Li _{0,5} Ga _{2,5} O ₄ |
| Une nouvelle méthode d'imprégnation uniforme de colonnes de chromatographie avec des solvants volatils (Note de laboratoire) | H. SANNIER & H. RENON | 85 | A new method for uniformly impregnating chromatography columns with volatile solvents |
| Composés terpéniques inédits, constituants de l'huile essentielle de Cascarille | A. CLAUDE-LAFONTAINE, M. ROUILLARD, J. CASSAN & M. AZZARO | 88 | New terpene derivatives, constituents of the essential oil of Cascarille |
| Application des mesures d'extraction électronique à l'étude de la chimisorption et de la catalyse sur les oxydes semi-conducteurs (Mise au point) | J. NOWOTNY & M. DESTRIAU | 91 | Application of electronic extraction measurements to the study of chemisorption and catalysis on semi-conductor oxides |

SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE

CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE

- | | | | |
|--|---|-----|--|
| Époxydation des oléfines par les hydroperoxydes organiques catalysée par les dérivés du molybdène. Étude par la résonance paramagnétique électronique des interactions entre le molybdène et les hydroperoxydes organiques | J. KALOUSTIAN,
D. BENLIAN, L. LENA,
J. METZGER
& E. FLESIA | 109 | Epoxidation of olefines by organic hydroperoxides catalyzed by molybdenum derivatives. Study by EPR |
| Composés organiques sulfurés. LIII. — (Aryl-2 thioxo-2 éthylidène)-2 dithioles-1,3 : synthèse, oxydation et transformation en trithia-1,6,6aS ^{IV} pentalènes. Oxydation des trithiapentalènes ainsi obtenus | H. DAVY
& J.-M. DECROUEN | 115 | Organic sulphur compounds. LIII. — 2-(2-Aryl-2-thioxo ethylidene)-1,3-dithiole : synthesis, oxidation and transformation into trithia-1,6,6aS ^{IV} pentalenes. Oxidation of the resultant trithiapentalenes |
| Action du benzyne sur différents hétérocycles sulfurés | D. PAQUER & R. POU | 120 | Action of benzyne on various sulphurated heterocycles |
| Préparation de composés acétyléniques par déshydrohalogénéation à l'aide d'hydroxyde d'ammonium quaternaire en milieu organique aprotique | A. GORGUES
& A. LE COQ | 125 | Preparation of acetylenic compounds by dehydrohalogenation with quaternary ammonium hydroxide in aprotic organic medium |
| Recherches sur le benzofuranne. LV. — Acylation sur l'homocycle d'acétyl-2 benzofurannes | J.-M. CLAVEL
J. GUILLAUMEL,
P. DEMERSEMAN
& R. ROYER | 131 | Studies on benzofurans. LV. — Acylation of the homocycle of 2-acetylbenzofurans |
| Recherches sur les substances mésomorphes. VIII. — Dérivés de l'acide α -cyanocinnamique (Note de laboratoire) | J.-P. BERTHAULT
& P. KELLER | 135 | Studies on mesomorphic compounds. VIII. — Derivatives of α -cyanocinnamic acid. |
| Étude conformationnelle de pyrrolidines méthylées | Y. INFARNET,
J. BOGNER,
J.-C. DUPLAN,
J. DELMAU & J. HUET | 137 | Conformational investigation of methyl pyrrolidines |
| Obtention d'analogues de dictyoptérènes cycloheptadiéniques | F. AUCLAIR,
A. KERGOMARD
& H. VESCHAMBRE | 142 | Synthesis of cycloheptadienic dictyopterenes |
| Stéréochimie des réductions de quelques α -amino-cétones cyclaniques. Essai d'interprétation à partir d'un nouveau modèle cyclique | C. BÉNARD,
M.-T. MAURETTE
& A. LATTES | 145 | Stereochemical course of the reduction of cyclic α -aminoketones. Interpretation on the basis of a new cyclic model |
| Synthèses et propriétés chimiques de thiophènes et de séléno-phènes aminés et carbonylés | G. AH-KOW,
C. PAULMIER
& P. PASTOUR | 151 | Synthesis and chemical properties of aminated and carbonylated thiophenes and selenophenes |
| Hydrolyse basique de sels de vinylphosphoniums | H. CHRISTOL,
H.-J. CRISTAU
& M. SOLEIMAN | 161 | Hydrolysis of vinylphosphonium salts in basic media |
| Sur l'acide <i>p</i> -tolylpyruvique (<i>p</i> -méthylphénylpyruvique). Étude de sa réactivité avec les aldéhydes aromatiques (Note de laboratoire) | G. HABIB LABIB
& A. R. A. MOURRA | 167 | Preparation and reactivity of <i>p</i> -tolylpyruvic acid towards cyclic aldehydes. Synthesis and structure of α -keto β -(4-methylphenyl) γ -aryl butyrolactones |
| Réaction des halogénures de magnésium sur les sulfonates | P. PLACE,
M.-L. ROUMESTANT
& J. GORÉ | 169 | Reaction of magnesium halides with sulfonates |
| α -Phénylphosphonates vinyliques substitués en β par deux groupes électroattracteurs : préparation et réactivité vis-à-vis de quelques nucléophiles | G. MOREL, R. SEUX
& A. FOUCAUD | 177 | Vinyl phenylphosphonates substituted in the β position with two electroattracting groups. Preparation and reactivity toward nucleophiles |
| Photochimie d'hétérocycles azotés. I. — <i>o</i> -Nitro-phényl-1 et (dinitro-2',4' phényl)-1 pyrazoles : formation de benzotriazoles 1-oxyde | P. BOUCHET,
C. COQUELET,
J. ELGUERO
& R. JACQUIER | 184 | Photochemistry of nitrogen containing heterocycles. I. — 1-orthonitrophenyl and 1-(2',4'-dinitrophenyl)pyrazoles : formation of benzotriazole-1-oxides |
| Photochimie d'hétérocycles azotés. II. — (Dinitro-2',4' phényl)-1 imidazoles | P. BOUCHET,
C. COQUELET,
J. ELGUERO
& R. JACQUIER | 192 | Photochemistry of nitrogen-containing heterocycles. II. — 1(2',4'-phenyl)imidazoles |
| Photochimie d'hétérocycles azotés. III. — Réduction de nitrophényl-1 pyrazoles | P. BOUCHET
& C. COQUELET | 195 | Photochemistry of nitrogen-containing heterocycles. III. — Reduction of 1-nitrophenyl pyrazoles |
| Photocycloaddition des hydrocarbures aromatiques polynucléaires en solution. I. — Photodimérisation des acènes; état photoréactif, effet de substituant | A. CASTELLAN,
R. LAPOUYADE
& H. BOUAS-LAURENT | 201 | Photocycloaddition of polynuclear hydrocarbons in solution. I. — Photodimerisation of acenes : photoreactive states and substituent effect |
| Photocycloaddition des hydrocarbures aromatiques polynucléaires en solution. II. — Photodimérisation des acènes; les excimères comme intermédiaires de réaction | A. CASTELLAN,
R. LAPOUYADE
& H. BOUAS-LAURENT | 210 | Photocycloaddition of polynuclear aromatic hydrocarbons in solution. II. — Photodimerisation of acenes : excimers as reaction intermediates |

Photocycloaddition des hydrocarbures aromatiques polynucléaires en solution. III. — Photodimérisation de dérivés acénaphthyléniques; structure des photodimères	A. CASTELLAN, G. DUMARTIN, R. GALANTE & H. BOUAS-LAURENT	217	Photocycloaddition of polynuclear aromatic hydrocarbons in solution. III. — Photodimerisation of acenaphthylenic derivatives; structure of the photodimers
Étude directe d'un équilibre de transfert d'acyle intramoléculaire dans les systèmes acide acétylsalicylique et dinitro-3,5 acétylsalicylique	J. ITER, J.-C. PLANES & A. COMMEYRAS	223	Direct investigation of an equilibrium of intramolecular acyl transfer in acetyl salicylic acid and 3,5-dinitro-acetyl salicylic acid
Contribution à l'étude des métallocènes. XXV. — Réduction électrochimique des sels de (π -cyclopentadiényl)(π -arène) fer, en milieux aqueux, alcoolique et hydroalcoolique	D. ASTRUC & R. DABARD	228	Investigations in the metallocenic series. XXV. — Electrochemical reduction of (π -cyclopentadienyl)(π -arene)Fe salts, in aqueous, alcoholic or hydroalcoholic media
Systèmes de Strecker et apparentés. VI. — Stabilité en fonction du pH	M. BÉJAUD, L. MION & A. COMMEYRAS	233	Strecker-type systems. VI. — Stability of α -dimethylaminopropionitrile in aqueous solution as a function of pH
De quelques tétrahydrobenzopyryloxyanines. I. — Cyanines asymétriques	G. NTOKOS, C. KOKKINOS & R. WIZINGER	237	Studies of some tetrahydrobenzopyryloxyanines. I. — Asymmetrical cyanines
De quelques tétrahydrobenzopyryloxyanines. II. — Monométhine mérocyanines	G. NTOKOS, C. KOKKINOS & R. WIZINGER	241	Studies of some tetrahydrobenzopyryloxyanines. II. — Merocyanine monomethines
Action du chlorure d'hydrogène sur des amines tertiaires acétyléniques. II. — Addition de HCl à la triple liaison — C \equiv C — par l'intermédiaire de l'anion HCl ₂ ⁻	J. COUSSEAU & L. GOUIN	244	Reaction of hydrogen chloride with tertiary acetylenic amines. II. — Addition of HCl to the — C \equiv C — bond through the intermediate HCl ₂ ⁻ anion
Étude de l'action des organomagnésiens sur les pyrido[2,3- <i>b</i>]pyrazines	N. VINOT & P. MAITTE	251	Action of organomagnesium compounds on pyrido[2,3- <i>b</i>]pyrazines
Stéroidopyrazoles et -pyrazolines. I. — Dérivés d'arylidène-2 androstanolones-3	J.-B. CAZAUX, R. JACQUIER & G. MAURY	255	Steroidal pyrazoles and pyrazolines. I. — Derivatives of 2-arylidene 3-androstanolones
Condensation de méthylhydrazones d'aldéhydes sur des esters acétyléniques : synthèse de carbométhoxy-pyrazolines	R. BAUMES, R. JACQUIER & G. TARRAGÓ	260	Condensation of methylhydrazones of aldehydes with acetylenic esters. Synthesis of carbomethoxy-pyrazolines
Synthèses à partir des acétyl-2 et formyl-2 hydroxy-3 thiophène et sélénophène	G. HENRIO, J. MOREL & P. PASTOUR	265	Synthesis of 2-acetyl- and 2-formyl-3-hydroxy thiophenes and selenophenes
Additions électrophiles sur les esters acétyléniques et alléniques. V. — Addition des halogénures d'hydrogène et de deutérium sur le butyne-3 oate d'éthyle	J. TENDIL, M. VERNY & R. VESSIÈRE	273	Electrophilic additions to acetylenic and allenic esters. V. — Addition of hydrogen and deuterium halides to ethyl but-3-ynoate
Acides α -sulfocarboxyliques et dérivés. VI. — Adduits diéniques du chlorure de chlorosulfonyl-2 acryloyle et thiazétidine-1,2 one-3 dioxydes-1,1	A. LE BERRE, A. ÉTIENNE & B. DESMAZIÈRES	277	α -Sulphocarboxylic acids and derivatives. VI. — Dienic adducts of 2-chlorosulphonyl acryloyl chloride and 1,2-thiazetidine-3-one-1,1-dioxides
Étude des petits cycles. XXXII. — Préparation et stéréochimie de cyclobutanediols-1,2	J.-P. BARNIER & J.-M. CONIA	281	Investigation of small rings. XXXIII. — Preparation and stereochemistry of cyclobutane-1,2-diols
Étude des petits cycles. XXXIV. — Comportements chimique et thermique de cyclobutanediols-1,2	J.-P. BARNIER & J.-M. CONIA	285	Investigation of small rings. XXXIV. — Chemical and thermal behaviour of cyclobutane-1,2-diols
Recherche sur les aminodiazines. VII. — Formation d'un ylure d'azométhine à partir du bromure de diméthylamino-1 phénacyl-3 phtalazinium en milieu alcalin. Étude de sa dimérisation	A. GUINGANT & J. RENAULT	291	Investigations of aminodiazines. VII. — Formation of an azomethine ylide from the 1-dimethylamino-3-phenacyl-phtalazinium bromide in alkaline medium. Investigation of its dimerisation
Hétérocycles tellurés. Synthèse et étude des propriétés du telluroindoxyle	J.-M. TALBOT, J.-L. PIETTE & M. RENSON	294	Heterocyclic tellur compounds. Synthesis and behaviour of telluroindoxyl
Synthèse et oxydation chromique de cyclobutanones tétrasubstituées	R. JEANNE-CARLIER & F. BOURELLE-WARGNIER	297	Synthesis and chromic oxidation of tetrasubstituted cyclobutanones
Sur la préparation des amidines primaires et <i>N,N'</i> -dialkylées symétriques à partir des thioesters <i>O</i> -éthylés. Mécanisme et étude physicochimique	P. REYNAUD, J.-D. BRION & G. MÉNARD	301	Preparation of primary and symmetrical <i>N,N'</i> -dialkyl substituted amidines from <i>O</i> -ethyl thioesters. Mechanism and physicochemical investigation
Analyse conformationnelle et configurationnelle de systèmes dioxépaniques-1,3 à conformation partiellement bloquée	J. SOULIER, M. FARINES, A. LAGUERRE & A. BONAFOS-BASTOUIL	307	Conformational analysis of 1,3-dioxepan systems with partly rigid conformations
Synthèse d'une résine complexante du chrome hexavalent	M. DORÉ, R. JELENC & R. LUMBROSO	312	Synthesis and study of the characteristics of a resin specific for hexavalent chromium
Réactions de préparation des dicétones-1,4 saturées et éthyléniques (Mise au point)	G. RIO & A. LECAS-NAWROCKA	317	Preparation of saturated and unsaturated 1,4-diketones. A review

**Assemblée Générale Annuelle
de la Société Chimique de France
Grenoble 24, 25 et 26 mai 1976**

DEMANDE D'HÉBERGEMENT

à envoyer au plus tard le 15 avril 1976

Avenue d'Innsbrück - 38029 GRENOBLE - Tél. (76) 09.80.26 - CEDEX - France
à ALPTOUR

Nom et Prénom
Adresse Tél.

Code postal Ville

Accompagné de

Réserve pour personne (s) du au soir

..... chambre(s) à 1 lit* au au matin

..... chambre(s) à 2 lits* avec* bain*/douche*

..... chambre(s) à grand lit* sans* 4 étoiles*

..... si possible, dans un hôtel de catégorie 3 étoiles*

..... 2 étoiles* à défaut : 1 étoile

CATÉGORIE D'HOTEL	Prix approximatif des chambres par nuit petit déjeuner, taxes et services compris			
	Chambre avec bain ou douche		Chambre sans bain ou douche	
	Individuelle	Double	Individuelle	Double
4 étoiles	min./max. 120/150	min./max. 160/200	min./max. 50/66	min./max. 63/78
3 étoiles	70/140	80/150	40/60	50/70
2 étoiles	55/90	66/100	35/50	45/60
1 étoile	48/60	55/73		

Verse ci-joint, par chèque bancaire* - postal*, à l'ordre d'ALPTOUR, la somme de F à titre d'acompte à valoir sur la note d'hôtel. (Cette somme : 50 F par chambre en hôtel 1 étoile - 80 F en 2 étoiles - 100 F en 3 étoiles - 150 F en 4 étoiles représente approximativement le montant de la première nuitée réservée.)

Les demandes de réservation de chambres arrivant après le 15 avril 1976 ne pourront être satisfaites que dans la mesure des possibilités et par ordre de réception.

ANNULATIONS

Seules, les annulations parvenant, par lettre ou par télégramme à ALPTOUR cinq jours au moins avant la date prévue pour l'occupation de la chambre, autoriseront le remboursement de l'acompte, sous déduction cependant d'une somme forfaitaire de 20 F par chambre pour frais de constitution de dossier.

Moyen de transport utilisé FER* AVION* VOITURE PARTICULIÈRE*

Date :
Signature :

* Rayer les mentions inutiles.

Programme des Membres associés

Mme, Mlle, M.

participera le lundi 24 mai 1976 (à 14 heures)

à l'excursion de la Grande Chartreuse

Participation aux frais : 30 F

oui non

Mme, Mlle, M.

participera le mardi 25 mai 1976 (à 9 heures)

à la visite du vieux Grenoble

Participation aux frais : 22 F

oui non

Banquet du mardi 25 mai 1976

Mme, Mlle, M.

participera au banquet de l'Assemblée Générale Annuelle du mardi 25 mai 1976

(à 20 heures)

Participation aux frais : 60 F

oui non

Cocher la case correspondante.



SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'utilité publique par décret du 27 novembre 1864

DEMANDE D'ADHÉSION

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société Chimique de France.

Nom et prénom : M., M^{me}, M^{lle} * (en capitales) _____

Titres ou profession : _____

Adresse : _____

A _____ le _____ 197

Je désire adhérer :

- * à la Division de chimie analytique.
- * à la Division de chimie physique et chimie minérale.
- * à la Division de chimie organique.
- * à la Division de l'enseignement de la chimie.

MM. _____

présentent ma candidature.

Signature du demandeur : _____

Signature des parrains : _____

* Rayez la mention inutile.

COTISATIONS ET SOUSCRIPTIONS 1976 DES MEMBRES DE LA S.C.F.F.

PERSONNES PHYSIQUES (*)

- Cotisation individuelle F 120
- Souscription à l'Actualité Chimique F 25
- Cotisation complémentaire pour les couples F 25
- Souscription au Bulletin (tarif préférentiel réservé aux Membres) _____

- Type A (partie chimie analytique, chimie physique et chimie minérale) F 75
- Type B (partie chimie 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 verserF _____

PERSONNES MORALES (Sociétés, Laboratoires, Bibliothèques) (*)

- Résidant en France F 500
- Résidant à l'Étranger F 600

(*) Mettre une croix au niveau de chaque option choisie.

(**) Les étudiants de 3^e cycle peuvent bénéficier d'un tarif préférentiel (F 85) en joignant la copie d'un certificat de scolarité.



**FICHE DE CHANGEMENT D'ADRESSE
POUR LES MEMBRES
DE LA S.C.F.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.

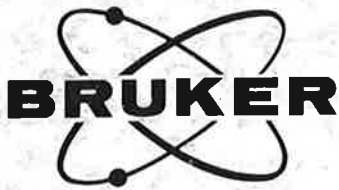
Nous vous rappelons que chaque changement d'adresse doit être accompagné d'un règlement de 10 F.

**Partie réservée à la Société Chimique de France
(à ne pas remplir)**

Ancienne adresse _____

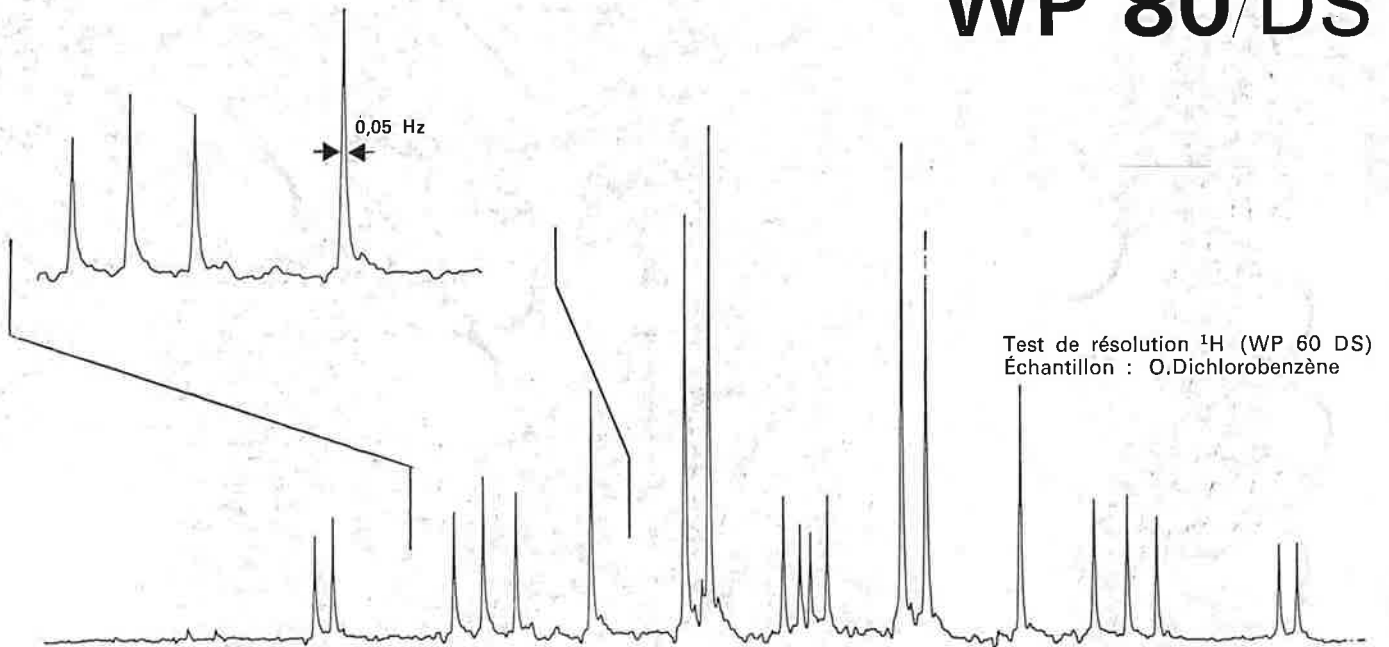
Nouvelle référence _____





R. M. N. FOURIER

avec les nouveaux **WP 60/DS**
WP 80/DS



Spectromètres RMN multinoyaux avec calculateur et logiciel intégré pour le pilotage complet de toutes vos expériences :

- mesure automatique des temps de relaxation (3 méthodes),
- découplages homonucléaire et hétéronucléaire programmables (10 fréquences),
- programmation de 4 paramètres au choix (10 valeurs chacun) pour la mise en œuvre de séquences automatiques,
- etc...

Fréquence de résonance du proton à 60 MHz pour le WP 60 DS et 80 MHz pour le WP 80 DS.

Extensions :

- Système de cassettes, disque,
- Température variable,
- Diamètre tubes échantillon de 2 à 15 mm (WP 60 DS) ou 2 à 10 mm (WP 80 DS).

Venez le tester dans le laboratoire d'applications de notre usine à Wissembourg.



Veuillez m'adresser une documentation sur :

- votre nouveau spectromètre RMN WP 60 FT, WP 80 FT,
- vos spectromètres RMN : 90 - 180 - 270 - 360 MHz,
- vos spectromètres RPE : ER 10 - ER 200 - ER 420 ENDOR,
- vos spectromètres IR avec FT,
- vos polarographes à impulsions, vos potentiostats,
- vos systèmes de mesures de susceptibilités magnétiques.

Nom :

Fonction :

Laboratoire :

Adresse :

Téléphone :

BRUKER SPECTROSPIN S.A.

B.P. 56 - 67160 WISSEMBOURG - Tél (88) 94-05-10