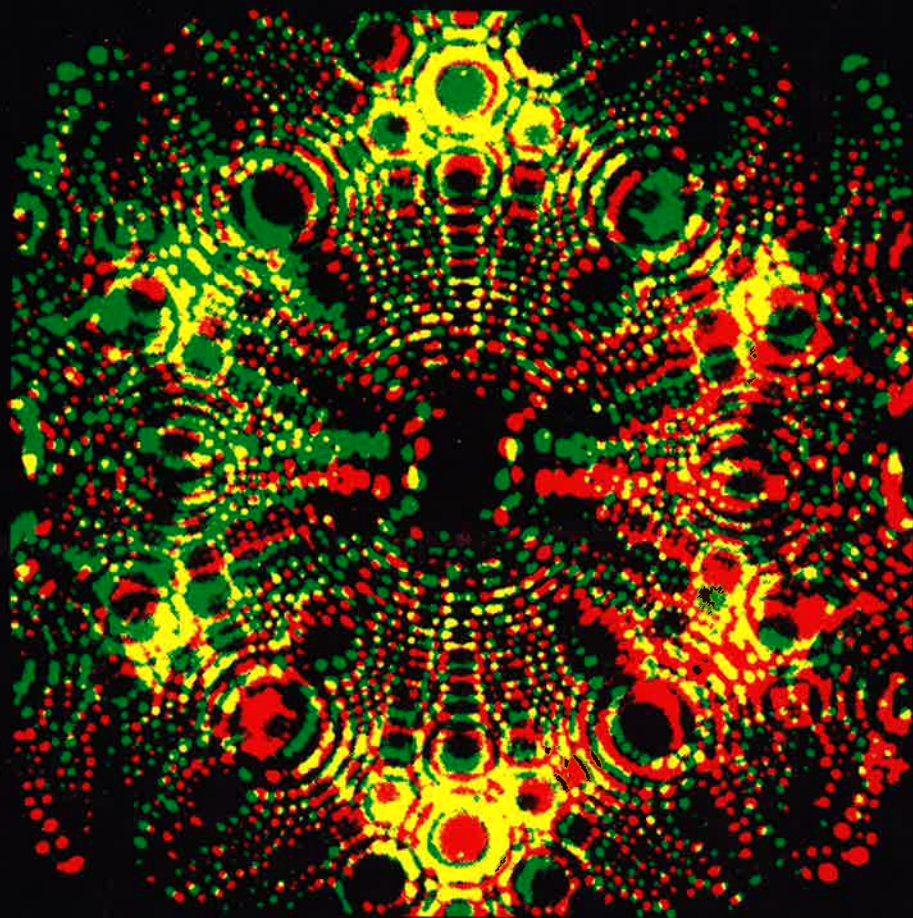


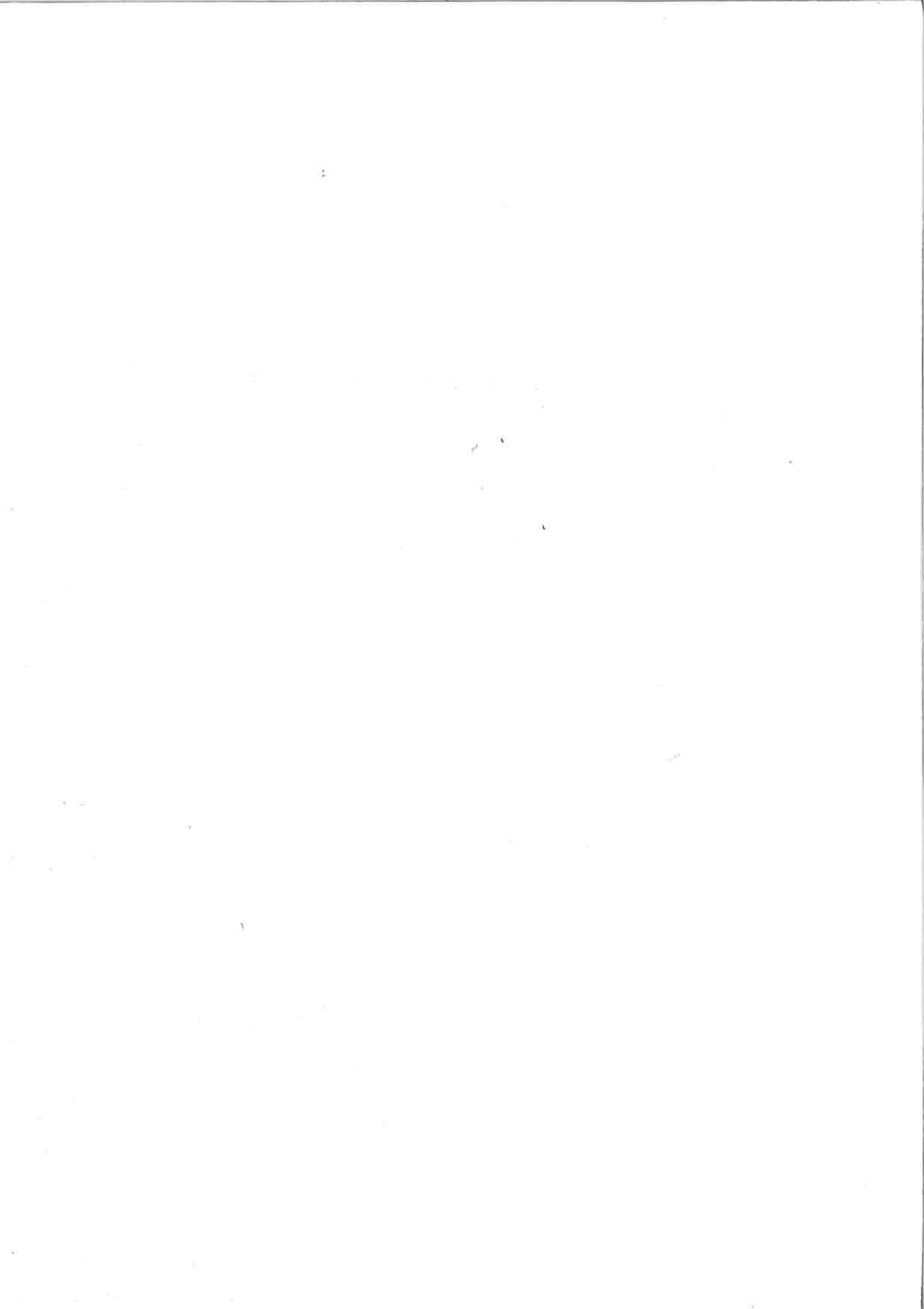
**L'actualité  
chimique**

publiée  
par la  
Société  
Chimique  
de France

**Mai 1976**

**n° 5**





# RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1975  
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

présenté par la Commission des Finances composée de

**MM. A. HOREAU, Président, L. VELLUZ, Ch. PRÉVOST, P. LAFFITTE,  
G. CHAMPETIER, H. MOUREU, J. BÉNARD, R. PAUL,  
H. NORMANT, A. MICHEL, R. GUILLAUMONT, Secrétaire Général  
et A. L. BOULLÉ, Rapporteur.**

Les comptes que nous présentons correspondent aux opérations effectuées au cours de l'année 1975; ils permettent d'établir une situation en fin d'exercice dans laquelle apparaissent au 31 décembre 1975, d'une part, les dettes de la Société et, d'autre part, les sommes qui lui sont dues à cette date. Ils se traduisent par un solde débiteur de F 93 221,27.

L'équilibre financier de la Société qui était assuré depuis 1968 n'a pu être maintenu en 1975 malgré la compression des dépenses correspondant à l'impression du *Bulletin* et de *l'Actualité Chimique*. Le déficit provient, d'une part, de la suppression de la subvention annuelle que le CNRS allouait de longue date à notre Société et, d'autre part, de l'édition du nouvel *Annuaire* qui avait été reportée depuis plusieurs années.

## Recettes.

Les recettes de l'exercice 1975 s'élèvent à F 1 787 561,57, en diminution de F 148 844,68 (soit 7,5 %) par rapport à celles de 1974.

Elles se répartissent de la manière suivante :

— Les cotisations des Membres de la Société correspondent à un total de F 243 265, en nette augmentation par rapport au chiffre de 1974. Cette augmentation résulte du relèvement du taux des cotisations et malheureusement pas de nouvelles adhésions. En effet, l'effectif des Membres de la Société continue de décroître régulièrement depuis plusieurs années : 5 196 en 1973, 5 062 en 1974, 4 950 en 1975.

— Les abonnements à *l'Actualité Chimique* des Membres de la Société ont diminué légèrement comme l'effectif de ces derniers; ils correspondent à une somme de F 242 610 en 1975.

— Les abonnements des non-Membres sont encore en très petit nombre; ils interviennent pour un montant de F 14 013.

— Les abonnements au *Bulletin* des Membres de la Société s'élèvent à F 236 475, soit un léger fléchissement par rapport à 1974, imputable en partie à la diminution du nombre total d'inscriptions aux trois types d'abonnements : 2 044 en 1975 contre 2 258 en 1974 et 2 447 en 1973.

— Les abonnements des non-Membres représentent une somme de F 875 299, inférieure de F 50 000 environ par rapport à celle de 1974, car les abonnements souscrits à l'étranger sont passés de 1 428 en 1974 à 1 337 en 1975.

— Les subventions de Sociétés industrielles n'atteignent qu'un montant de F 4 000.

— La publicité insérée dans nos deux périodiques n'apporte toujours pas une recette importante : au total F 113 508 en 1975 contre 109 806 en 1974.

— Les ventes au numéro ont nettement fléchi : F 6 597 en 1975 contre sensiblement F 18 000 les années précédentes.

— Les remboursements, par les deux Sociétés domiciliées 250, rue Saint-Jacques (Fédération Internationale d'Astronautique et Association française pour l'Avancement des Sciences), de charges afférentes à l'immeuble, se montent à F 37 986, ce qui représente pour ces Sociétés une participation de 45 % à l'ensemble des charges de l'immeuble.

— Les intérêts produits par les disponibilités bancaires sont en forte diminution : F 9 756,37 en 1975 contre F 21 122,42 en 1974.

— La vente des fascicules *Règles de Nomenclature* a produit la somme de F 3 757,20.

### Dépenses.

Les dépenses de l'exercice 1975 s'élèvent à F 1 880 782,84, en diminution de F 48 759,42 (soit 2,5 %) par rapport à celles de 1974.

Elles se décomposent comme suit :

#### a) Dépenses de fonctionnement.

— Les traitements du personnel de rédaction et de secrétariat, auxquels s'ajoutent les honoraires versés pour des traductions et pour des collaborations à l'*Actualité Chimique*, représentent une dépense globale de F 384 064,96, en augmentation de F 37 443,57 (soit 10 %) par rapport à celles de 1974.

— Les remboursements de frais de Secrétariat général, de représentation et de réception représentent un montant de F 53 509,57 qui est légèrement inférieur à celui de 1974 (F 60 635,45).

— Les dépenses engagées au niveau de la Société pour l'Assemblée annuelle, les Divisions, les Sections régionales et les Prix ont augmenté notablement. Si elles demeurent faibles pour l'Assemblée annuelle (F 768,00 en 1975), elles atteignent F 85 096,61 pour les Divisions (F 55 547,37 en 1974) et F 45 454,00 pour les Sections (F 34 194,00 en 1974). Quant aux Prix leur montant a été porté de F 19 000 à F 20 000.

— Les frais de bureau s'élèvent à F 52 436,04, mais ils ne peuvent être comparés à ceux de 1974 par suite d'imputations différentes; il n'est pas inutile de signaler que la seule rubrique « affranchissements » correspond à une dépense d'environ F 30 000.

— Les frais d'impression de documents divers n'ont pratiquement pas varié : F 20 327,39.

— Les frais de publicité concernant l'*Actualité Chimique* (F 10 555) sont du même ordre que l'an passé.

— Les achats de matériel et de mobilier interviennent pour F 13 158,95 au lieu de F 7 524,00 en 1974.

— L'amortissement de l'immeuble est ramené à F 50 000.

— Les charges de l'immeuble (entretien, chauffage, etc.) ont sensiblement augmenté : F 33 773,93 en 1975 contre F 27 580,75 en 1974.

— Les dépenses diverses, dont le détail est inscrit dans nos livres, se montent à F 8 360,84 contre F 11 822,33 en 1974.

#### b) Impression du Bulletin et de l'Actualité Chimique.

Ce poste qui est le plus important (environ F 1 000 000 sur un total de dépenses voisin de F 1 880 000) est en nette diminution par rapport à 1974 malgré la hausse des frais d'impression et du prix du papier. On note :

— Pour le *Bulletin* : un tirage plus faible, un nombre de pages imprimées qui est passé de

3 062 en 1974 à 2 774 en 1975, une réduction des achats de papier (une provision de F 120 000 avait été faite en 1974). Soit au total une dépense de F 694 109,12 en 1975 contre F 852 168,61 en 1974.

— Pour l'*Actualité Chimique* une diminution du nombre de pages imprimées. Soit au total une dépense de F 304 865,07 contre F 372 339,84 en 1974.

c) *Impression des « Règles de Nomenclature en Chimie inorganique ».*

Le montant de cette impression s'élève à F 22 556,05.

d) *Publication de l'Annuaire 1975-1976.*

Les frais de composition, de tirage et d'expédition atteignent la somme de F 81 087,80.

#### **Situation au 31 Décembre 1975.**

La situation en fin d'exercice fait apparaître :

1° *A l'actif :*

a) Une trésorerie de F 417 520,98.

b) Des recettes de 1975 à recevoir en 1976 pour un montant de F 173 282,00. Ces recettes, incluses dans les rubriques correspondantes du compte de résultats, comprennent :

— le solde dû par Masson sur les abonnements, soit F 131 879,00,

— le montant des factures de publicité dans l'*Actualité Chimique* non réglées le 31 décembre 1975, soit F 25 277,00,

— le remboursement des charges dues par les Sociétés domiciliées pour le 4<sup>e</sup> trimestre 1975, soit F 16 126,00.

c) Un virement de fonds en attente entre le service de chèques postaux et la banque, soit F 5 275,00.

d) Une perte sur l'exercice 1975 de F 93 221,27.

2° *Au passif :*

a) Un solde positif du compte de pertes et profits sur les exercices antérieurs s'élevant à F 213 138,06.

b) Des charges de 1975 à régler en 1976 pour un montant de F 158 323,69. Ces charges, incluses dans les rubriques correspondantes du compte de résultats, comprennent :

— des charges sociales pour le 4<sup>e</sup> trimestre 1974, soit 29 686,00,

— des factures pour un montant de F 110 380,85 correspondant à l'impression de l'*Actualité Chimique*, du *Bulletin* et de l'*Annuaire*,

— diverses factures concernant l'immeuble ainsi que des honoraires.

c) Les cotisations et abonnements de 1976 réglés par avance en 1975 dont le montant est de F 318 112,50.

*En résumé* l'exercice 1975 se traduit, ainsi qu'il est indiqué ci-dessus par un solde débiteur de F 92 221,27. Ce déficit n'a pu être évité malgré la limitation des frais d'impression (diminution du nombre de pages imprimées, réduction des achats de papier) et des compressions sur différents postes (amortissement de l'immeuble, etc.). Il était prévisible du fait de la suppression de la subvention annuelle du CNRS qui avait été portée récemment à F 180 000 et il a été accentué par l'impression de l'*Annuaire*; si l'on fait abstraction de cette dernière dépense qui n'est pas à renouveler chaque année, le déséquilibre est faible. Néanmoins, les perspectives pour 1976 sont préoccupantes par suite de l'augmentation inévitable des charges de toutes natures et de la décroissance lente mais continue du nombre des Membres de la Société.

M. Pierre POIRIER, Trésorier de la Société Chimique, assure une tâche difficile et nous apporte une aide très efficace; nous lui adressons nos plus vifs remerciements.

## COMPTE DE RÉSULTATS 1975

RECETTES		DÉPENSES	
Cotisations des Membres .....	243 265,00 F	<i>Fonctionnement général</i>	
Abonnements des Membres à l'Actualité Chimique .....	242 610,00—	Traitements et honoraires .....	384 064,96 F
Abonnements à l'Actualité Chimique des non-Membres .....	14 013,00—	Remboursement de frais .....	29 365,00—
Abonnements des Membres au Bulletin .....	236 475,00—	Représentation et réceptions .....	24 144,57—
Abonnements au Bulletin des non-Membres .....	875 299,00—	Assemblée annuelle .....	768,00—
Subventions diverses .....	4 000,00—	Divisions .....	85 096,61—
Publicité dans l'Actualité Chimique .....	63 525,00—	Sections .....	45 454,00—
Publicité dans le Bulletin .....	49 983,00—	Prix .....	20 000,00—
Ventes au numéro .....	6 597,00—	Frais de bureau .....	52 436,04—
Domiciliés (remboursements de charges) .....	37 986,00—	Imprimés divers .....	20 327,39—
Intérêts bancaires .....	9 756,37—	Frais de publicité « Actualité Chimique » .....	40 555,00—
Règles de Nomenclature (vente de fascicules) .....	3 757,20—	Matériel, mobilier .....	13 158,95—
Divers .....	295,00—	Amortissement de l'immeuble .....	50 000,00—
	1 787 561,57—	Charges de l'immeuble .....	33 773,93—
		Frais de banque .....	659,51—
		Divers .....	8 360,84—
SOLDE DÉBITEUR .....	93 221,27—		778 164,80—
	1 880 782,84—	<i>Impression du Bulletin</i>	
		Composition, tirage et expédition.	654 936,99—
		Papier .....	39 172,13—
			694 109,12—
		<i>Impression de l'Actualité Chimique</i>	
		Composition, tirage et expédition.	221 306,40—
		Papier .....	83 558,67—
			304 865,07—
		<i>Impression Nomenclature en Chimie inorganique</i>	
		Composition, tirage et expédition.	22 556,05—
		<i>Impression de l'Annuaire</i>	
		Composition, tirage et expédition.	81 087,80—
			1 880 782,84—

### SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1975.

Trésorerie au 31.12.1975		Pertes et profits sur exercices antérieurs .....	213 138,06—
Banque .....	407 551,35—	Charges 1975 à payer .....	158 323,69—
C.C.P. ....	8 727,86—	Cotisations 1976 réglées en 1975 .....	318 112,50—
Caisse .....	1 241,77—		689 574,25—
	417 520,98—		
Recettes 1975 à recevoir .....	173 282,00—		
Cautionnement téléphone .....	275,00—		
Virements de fonds en attente ..	5 275,00—		
Perte 1975 .....	93 221,27—		
	689 574,25—		

# Sommaire

- 3 Faisons le point**  
*Mouvement de liquide sans frottement*  
par Peter McClintock
- 7 La chimie et la vie**  
*Les médicaments*  
par André Buzas et Christian Egnell
- 12 Enseignement**  
*Initiation à l'étude expérimentale des potentiels de jonctions. Etude de piles non réversibles*  
par N. Baffier et P. Letellier
- 18 Pages d'histoire**  
*Aperçu des travaux de Houdry sur le craquage catalytique*  
par André Étienne  
*Notes sur les premiers essais de craquage catalytique par le procédé Houdry*  
Souvenirs de Jean Bureau
- 23 Les livres**  
Analyses des livres reçus
- 35 Communiqués et informations**
- 40 Informations S.C.F.**  
Assemblée annuelle 1976  
Réunions  
Communiqués  
Compte rendu des séances des Sections régionales  
Nouveaux Membres  
Demandes et offres diverses  
Sommaires des fascicules de mars-avril 1976 du B.S.C.F.
- 59 Fiche d'inscription aux Journées de chimie organique d'Orsay**
- 61 Fiches de demande d'adhésion et de cotisations**
- 63 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'IUPAC  
Georges Champetier  
Membre de l'Institut  
Gaston Charlot  
Membre de l'Institut  
Raymond Cornubert  
Correspondant de l'Institut  
Jacques Duclaux  
Membre de l'Institut  
Alain Horeau  
Président de la S.C.F.  
Maurice-Marie Janot  
Membre de l'Institut  
Paul Laffitte  
Membre de l'Institut  
André Michel  
Ancien Président de la S.C.F.  
Henri Moureu  
Membre de l'Institut  
Henri Normant  
Membre de l'Institut  
Raymond Paul  
Correspondant de l'Institut  
Charles Prévost  
Ancien Président de la S.C.F.  
Jacques Tréfouel  
Membre de l'Institut  
Léon Velluz  
Membre de l'Institut

## Abonnements

(pour 10 numéros)

### Membres de la S.C.F.

Les Membres de la Société versent une cotisation annuelle de 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.



# Faisons le point

## Mouvement de liquide sans frottement \*

par Peter McClintock

(Département de physique, Université de Lancaster)

*Les superfluides, au travers desquels des objets peuvent circuler sans frottement, sont beaucoup plus que des curiosités scientifiques. L'écoulement superfluide des électrons de conduction dans les métaux supraconducteurs, par exemple, est à la base d'un certain nombre de machines magnétiques et d'instruments de mesure très sensibles. L'auteur décrit quelques expériences récentes réalisées à l'Université de Lancaster, et qui sont destinées à nous apporter une meilleure compréhension fondamentale de la nature de l'état superfluide par la recherche de la manière dont la superfluidité disparaît lorsque des objets sont déplacés à grande vitesse au travers de l'hélium liquide.*

On peut placer les superfluides parmi les états connus les plus étranges de la matière. Comme leur nom l'indique, ce sont des fluides capables de circuler sans friction d'aucune sorte entre eux et les parois qui les contiennent. De même, un objet qui se déplace au travers d'un superfluide ne rencontre aucune résistance à son mouvement. En fait si l'objet est mis en mouvement, il devrait, en l'absence d'autres forces, continuer à se déplacer dans le superfluide, éternellement et à la même vitesse.

Jusqu'à présent seuls trois superfluides ont été découverts : les deux isotopes stables de l'hélium ( $^3\text{He}$  et  $^4\text{He}$ ) dans leurs formes liquides, et les électrons de conduction dans les métaux supraconducteurs. Dans chacun d'eux, les propriétés superfluides apparaissent seulement lorsque le matériau a été refroidi à une température extrêmement basse. Les températures de transition les plus élevées pour les supraconducteurs sont voisines de 20 K, soit 20 degrés au-dessus du zéro absolu à  $-273^\circ\text{C}$ . L'hélium  $^4\text{He}$  liquide acquiert ses propriétés superfluides au-dessous de 2 K environ, tandis que  $^3\text{He}$  liquide doit être refroidi à une température mille fois plus basse encore, vers 2 mK, avant que la transition superfluide puisse se produire.

La superfluidité des électrons dans les supraconducteurs prend de plus en plus d'importance car elle est la base d'une gamme variée d'instruments de mesure de précision et de machines importantes. Cependant certaines expériences fondamentales pour la compréhension de la superfluidité sont mieux réalisées dans l'hélium superfluide. C'est ainsi qu'avec  $^4\text{He}$  liquide il s'est avéré possible de déplacer physiquement des objets dans le superfluide et de mesurer ce qu'on appelle la vitesse critique à laquelle la superfluidité cesse et où les effets de frottement commencent à apparaître. Une expérience de ce type serait visiblement impossible dans un métal supraconducteur.

### L'hélium liquide

Pourquoi l'hélium liquide doit-il posséder les propriétés d'un superfluide? Nous sommes redevables au célèbre physicien théoricien russe L. D. Landau d'une explication liée à la nature inhabituelle de l'énergie thermique dans le liquide.

\* De *Spectrum* 128.

Pour tous les autres liquides, y compris l'hélium liquide normal au-dessus de sa température de transition superfluide, l'énergie thermique prend la forme d'un mouvement désordonné dans lequel atomes et molécules se heurtent mutuellement. Cependant, lorsqu'un liquide est refroidi, ces mouvements deviennent plus lents, si bien que ce qu'on appelle la longueur d'onde de Broglie pour chaque atome, inversement proportionnelle à sa quantité de mouvement, s'accroît de plus en plus jusqu'au moment où elle devient plus grande que la distance moyenne entre atome (bien qu'en pratique, tous les liquides autres que l'hélium se solidifient avant d'atteindre cette température). Parler de l'énergie d'un atome isolé n'a alors plus de sens, car le déplacement de chaque atome est fortement lié à celui de chacun de ses voisins, et on peut s'attendre à ce que l'énergie thermique du liquide apparaisse sous forme d'excitations collectives, chacune supposant le déplacement de nombreux atomes. En fait, Landau a représenté le liquide comme un fluide « de base » inerte, dans lequel il y a un gaz d'excitations se déplaçant essentiellement comme des particules indépendantes et transportant la totalité de l'énergie thermique (figure 1).

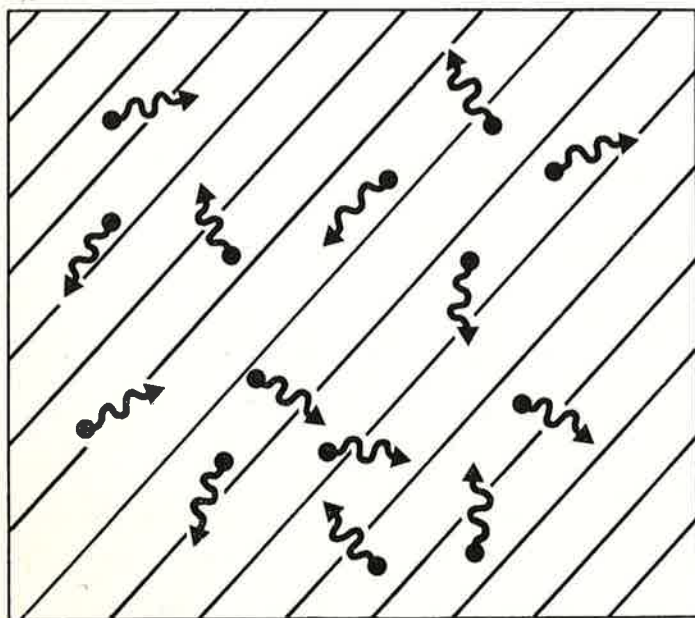


Figure 1.

Représentation de l'hélium liquide à très basse température : un fluide inerte de base supporté un gaz d'excitations semblables à des particules et qui transportent toute l'énergie thermique. La densité des excitations et leur énergie moyenne décroissent quand la température ( $T$ ) baisse jusqu'à  $T = 0$  où il n'y a plus d'excitations.

Pour comprendre comment ce modèle aide à rendre compte de la superfluidité il est nécessaire d'observer d'abord de plus près la nature des excitations elles-mêmes et, en particulier, la relation liant énergie et quantité de mouvement, ou spectre d'excitation.

Heureusement il y a largement assez de faits expérimentaux pour montrer que le spectre a la forme indiquée sur la figure 2. Cette courbe plutôt curieuse, reliant l'énergie d'une excitation individuelle à sa quantité de mouvement, contient la clé de la compréhension du liquide. Les deux régions les plus importantes de cette courbe ont été tracées en trait plus épais sur la figure. A basse énergie les seules excitations sont des phonons, l'équivalent en mécanique quantique des ondes sonores ordinaires. On ne comprend pas encore la nature physique des excitations appelées rotons, dans la région de courbe à concavité tournée vers le haut, mais comme nous allons le voir, ceux-ci jouent un rôle primordial dans la cessation de la superfluidité.

Lorsqu'un objet se déplace dans un liquide ordinaire, il cède de l'énergie à des atomes séparés en les heurtant. Une telle description doit naturellement être modifiée pour l'hélium liquide. La dissipation d'énergie, si elle existe, doit s'effectuer par création d'excitations collectives, plutôt que par transfert d'énergie aux atomes individuels du liquide.

Les processus de dissipation doivent donc prendre la forme schématisée sur la figure 3, où l'on considère un objet pesant se déplaçant à l'origine à la vitesse  $V$  dans le superfluide. Par émission d'une excitation d'énergie  $\epsilon$  et de quantité de mouvement  $p$ , l'objet est légèrement ralenti jusqu'à une nouvelle vitesse  $V'$ . Par une application directe des principes de conservation de l'énergie et de la quantité

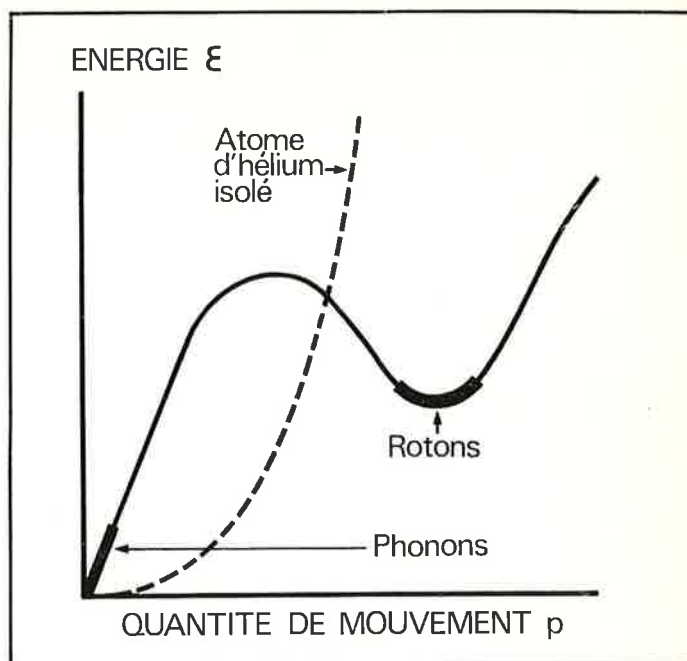


Figure 2.

Spectre d'excitation de l'hélium superfluide, liant l'énergie d'une excitation à sa quantité de mouvement  $p$  (courbe en trait plein). La partie de courbe en trait épais indique les excitations les plus importantes. La courbe en pointillé représente la relation énergie-quantité de mouvement pour des atomes individuels dans l'hélium liquide normal.

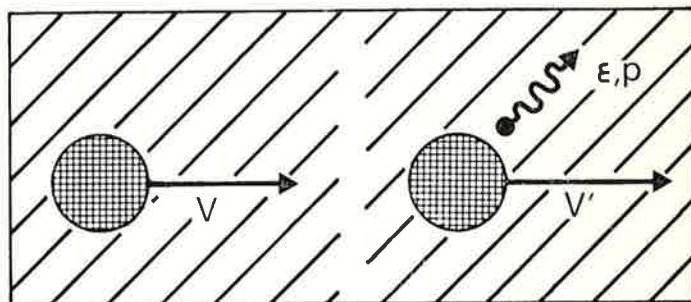


Figure 3.

Dissipation de l'énergie cinétique dans l'hélium superfluide. L'objet pesant se déplace d'abord à la vitesse  $V$  (à gauche) mais en créant une excitation d'énergie  $\epsilon$  et de quantité de mouvement  $p$ , il peut perdre une part de son énergie cinétique si bien qu'il se déplace alors à vitesse  $V'$  plus faible (à droite).

de mouvement Landau a pu démontrer qu'un tel processus de dissipation n'est possible que si  $V$  est plus grand que le rapport  $\epsilon/p$  pour l'excitation émise. Pour les vitesses plus basses, il n'est pas possible de satisfaire simultanément les deux lois de conservation, et le type de dissipation décrit ne peut se produire.

A partir de la figure 2 on peut voir que la plus petite valeur de  $\epsilon/p$  n'est pas zéro, mais est obtenue près du minimum roton, dans la partie inférieure incurvée de la courbe d'excitation. En fait, on peut montrer que la valeur minimale de  $\epsilon/p$  est donnée par le point d'où une droite passant par l'origine est tangente à la courbe, ce qui correspond à une vitesse d'environ  $50 \text{ m.s}^{-1}$ . Appelée vitesse critique de Landau,  $V_c$ , est la valeur de la vitesse au-dessous de laquelle aucune dissipation ne peut se produire, ce qui rend compte automatiquement des propriétés superfluides du liquide.

L'approche de Landau rend également compte de l'absence de superfluidité des autres liquides, dont les courbes d'excitation prennent la forme parabolique qui convient pour des atomes individuels excités, comme le montre la figure 2. La valeur minimale de  $\epsilon/p$  dans ce cas est évidemment zéro, si bien que la dissipation se produit pour toutes les valeurs de la vitesse de l'objet dans le liquide.

La théorie originale de Landau ne fait toutefois pas de prédictions détaillées de ce qui doit se produire si l'objet se déplace plus vite

que  $V_c$ , elle indique seulement qu'aucune dissipation ne peut avoir lieu à des vitesses inférieures.

Un objet convenable à faire passer à travers le superfluide dans les expériences est l'ion négatif formé lorsqu'un électron est inséré dans le liquide. C'est réellement un objet intéressant en lui-même, mais qui peut être considéré dans l'application actuelle, comme une simple sphère chargée négativement, d'un rayon égal à plusieurs fois la distance moyenne entre atomes, et d'une masse d'environ 60 fois celle d'un atome isolé d'hélium. La charge négative donne un moyen de « tenir » l'ion, en ce sens que l'application d'un champ électrique engendre une force qui tend à tirer l'ion à travers le liquide.

A quelle variation de la vitesse de l'ion peut-on s'attendre en fonction du champ électrique? Diverses possibilités sont schématisées sur la figure 4. En supposant pour l'instant une température égale à zéro, un champ électrique même infime suffira à accélérer l'ion régulièrement jusqu'à l'amener à la vitesse critique  $V_c$ . Le fait que l'ion soit capable ou non de dépasser cette vitesse dépendra de la valeur du champ et de l'efficacité du processus de création de rotons.

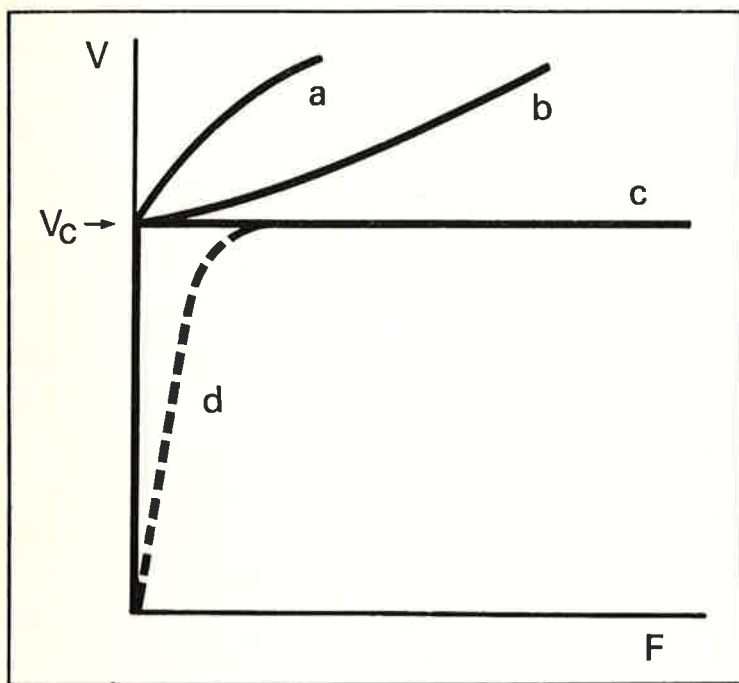


Figure 4.

Variation de la vitesse  $V$  des ions en fonction du champ électrique  $F$ . Les courbes  $a$ ,  $b$  et  $c$  (toutes à la température zéro) sont des possibilités théoriques variées compatibles avec l'explication de la superfluidité due à Landau. Takken a prédit que la courbe  $c$  correspond à la réalité physique. Le comportement théorique prédit à une température finie faible est représenté par la courbe  $d$ .

Le Dr Edward H. Takken de l'Université de l'État de l'Ohio a affirmé en 1970, en se basant sur un calcul détaillé, que le mécanisme dissipatif est tellement efficace qu'il devrait être presque impossible expérimentalement de faire que la vitesse d'un ion excède  $V_c$  d'une quantité mesurable, la courbe correcte d'un point de vue physique étant donc celle notée  $c$ . C'était là une suggestion remarquable. Pour un ion prenant de la vitesse, sa prédiction était que le liquide devrait d'abord apparaître infiniment mince, puis, lorsqu'il aurait atteint la vitesse  $V_c$ , il lui paraîtrait tout à coup infiniment épais, empêchant toute poursuite de l'accélération. Cette barrière interdisant efficacement tout mouvement plus rapide que  $V_c$  a été appelée la « barrière roton » sur la base de l'hypothèse de création de rotons en grand nombre.

Il n'est naturellement pas possible de faire des expériences à la température zéro. Cependant les choses ne sont pas très différentes à une petite température finie, et la courbe vitesse-champ aura tendance plutôt à s'écarter légèrement de la verticale pour de faibles valeurs du champ, ce qui correspond à la courbe de la figure 4.

Dans le cadre du programme de recherches sur les superfluides à Lancaster, nous avons monté une expérience pour vérifier la prédiction de Takken en étudiant finement la cessation de la superfluidité à la vitesse critique de Landau. L'élément fondamental de notre appareil est décrit dans la figure 5. En principe l'expérience est très simple.

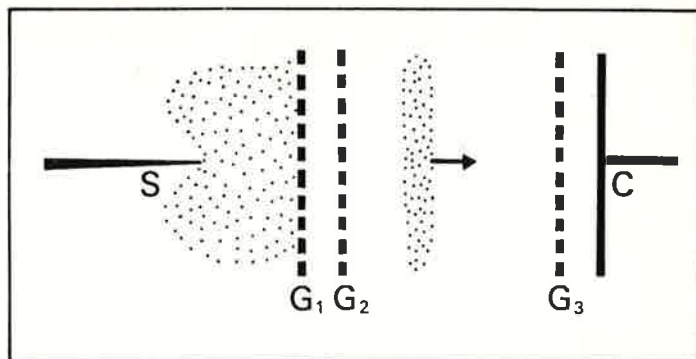


Figure 5.

Représentation schématique de l'expérience de Lancaster. Les ions négatifs issus de la source à émission de champ  $S$  tombent sur la « porte » formée par les grilles chargées électriquement  $G_1$  et  $G_2$ . La porte est normalement maintenue fermée par une polarisation inverse de quelques volts. Une impulsion négative appliquée à  $G_1$  ouvre temporairement la porte et admet un paquet d'ions à l'« espace de glissement » entre les grilles  $G_2$  et  $G_3$  où, comme indiqué, ils se propagent dans un fort champ électrique vers l'électrode collectrice  $C$ , où ils sont détectés.

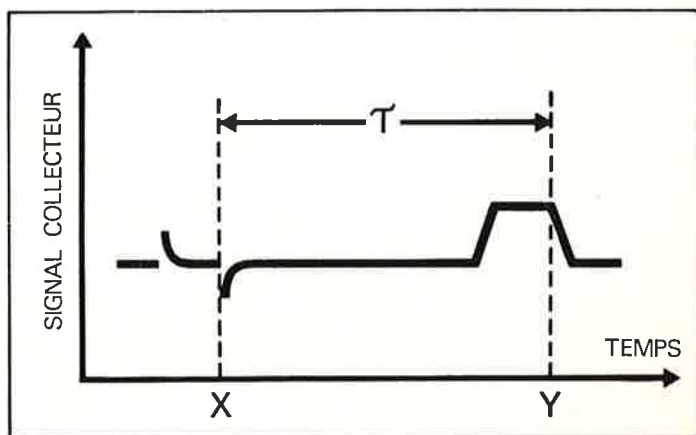


Figure 6.

Impulsion typique de courant arrivant au collecteur  $C$  de la figure 5.  $X$  repère le temps où la porte se ferme et  $Y$  le moment auquel le front arrière de l'impulsion atteint  $G_3$ . En divisant la distance connue entre  $G_2$  et  $G_3$  par le temps de transit mesuré on obtient la vitesse des ions.

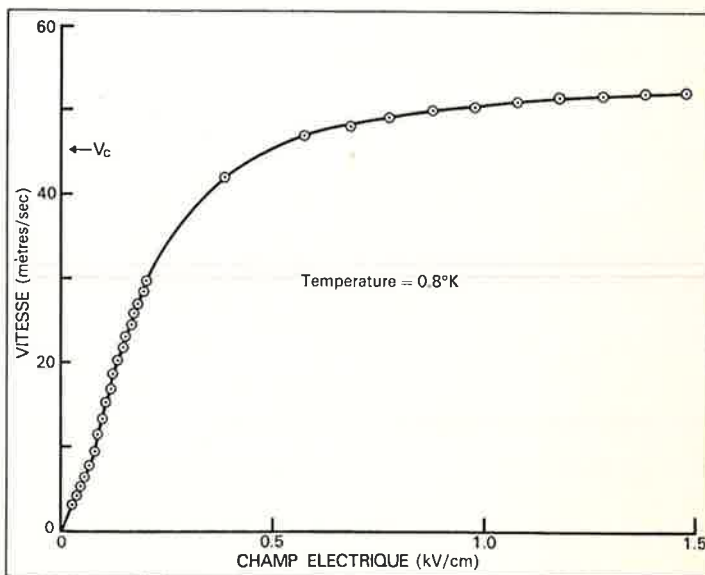


Figure 7.

Relevé expérimental de la vitesse des ions  $V$  en fonction du champ électrique  $F$ . Il convient de noter la similitude visible avec la courbe  $d$  de la figure 4.



Des électrons sont injectés dans le liquide en appliquant une tension élevée à la pointe de la source à émission de champ S, et ceux-ci forment des ions négatifs dans la région entre S et la grille  $G_1$ . Lorsqu'une impulsion de tension négative est appliquée à  $G_1$ , elle ouvre momentanément la porte fermée par les grilles  $G_1$  et  $G_2$  et admet un paquet d'ions à l'« espace de glissement », région où règne entre les grilles  $G_2$  et  $G_3$  un champ électrique uniforme élevé, et dans laquelle les ions se propagent. Ils arrivent finalement au collecteur C, où ils sont détectés. Une impulsion typique de courant au collecteur est donnée figure 6. Connaissant la distance séparant  $G_2$  et  $G_3$ , la vitesse des ions peut être aisément déterminée en mesurant le temps qu'ils mettent à parcourir cette distance.

Les mesures expérimentales ont été effectuées par deux étudiants diplômés, Alan Phillips et David Allum. Un résultat typique est présenté figure 7. La similitude avec la courbe  $d$  de la figure 4 est évidente : dans de forts champs électriques la vitesse des ions paraît tendre, à première vue, vers une valeur constante proche de  $V_c$ , comme l'avait prédit Takken. Un examen plus approfondi de leurs résultats montre toutefois une situation assez différente. Il est clair (figure 8), que la vitesse pour les champs élevés dépasse en fait  $V_c$  d'une quantité notable qui d'ailleurs s'accroît lorsque le champ augmente, d'une manière beaucoup plus rapide que Takken ne l'avait prédit. En fait, à droite du diagramme la vitesse des ions dépasse  $V_c$  d'une quantité environ 100 000 fois plus grande que la valeur calculée. On est obligé de conclure que la barrière roton est plutôt inefficace.

Cette découverte tout à fait inattendue a encore besoin d'être assimilée par les théoriciens, mais les discussions qui vont en résulter devraient conduire à une meilleure compréhension de la manière dont la superfluidité cesse dans l'hélium  $^4\text{He}$  liquide, et donc à une meilleure compréhension de l'état superfluide lui-même.

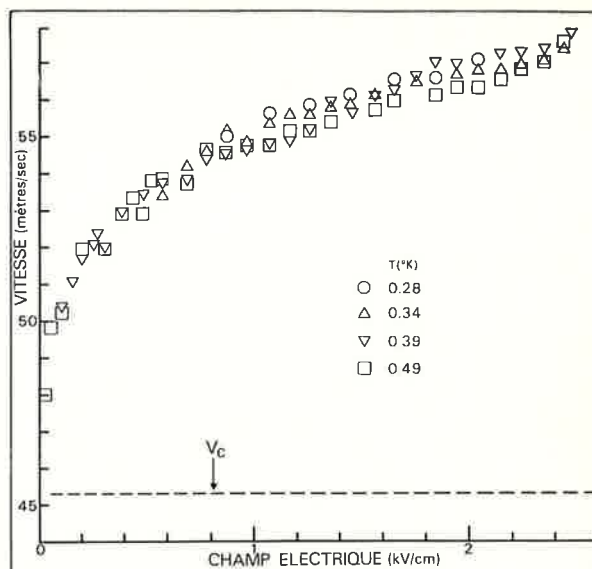


Figure 8.

Détail des relevés expérimentaux de la vitesse des ions en fonction du champ électrique  $F$ , montrant que  $V$  dépasse de manière certaine la vitesse critique de Landau dans les champs forts.

# La chimie et la vie

## Les médicaments

par André Buzas et Christian Egnell

(Institut de Biologie Appliquée au Domaine de la Santé, Département de chimie thérapeutique, Domaine Universitaire de la Source, Orléans)



A. Buzas



C. Egnell

### Introduction

Il n'est pas dans notre intention dans cet article, de traiter en quelques lignes l'ensemble de la chimie thérapeutique, mais plutôt de montrer, à l'aide d'exemples choisis, quelles sont les sources principales des médicaments.

### Origine

L'utilisation des premières drogues résulte d'observations empiriques de l'homme au contact de la nature. Le pouvoir des sorciers s'explique par de telles connaissances. Les drogues ainsi utilisées sont de plusieurs sortes :

a. Les poisons d'épreuve, les poisons judiciaires et ceux destinés à la chasse ou à la guerre comme les curares ou l'ouabaïo. Par empirisme les indigènes leur trouvèrent des contre-poisons : des purgatifs ou des vomitifs comme l'ipéca, le séné et le ricin.

b. Les stimulants et les euphorisants destinés à pallier les insuffisances physiques ou à trouver un état second permettant d'oublier la faim, la fatigue ou la peur. C'est ainsi que certains indigènes d'Amérique du Sud mastiquent des feuilles de coca. A d'autres, originaires d'Asie, on doit la découverte des propriétés hallucinogènes de l'opium et du chanvre indien.

Au pouvoir de ces drogues vient s'ajouter

celui des actions affectives, mystiques ou religieuses, qui en accompagnent la préparation ou l'administration.

### Pharmacie

La véritable pharmacie prend forme et consistance à la fin du 18<sup>e</sup> siècle après promulgation d'une loi organisant la profession et confirmant aux pharmaciens le monopole qu'ils possèdent encore de nos jours.

La publication du premier « Codex Medicamentarius Gallicus » remonte à 1818, publié en latin, elle ne fut traduite en français que vingt ans plus tard.

Jusqu'au début de notre siècle, les drogues étaient « naturelles » c'est-à-dire d'origine minérale, végétale ou animale; depuis, en raison des progrès gigantesques de la science et de la technique et plus particulièrement de la chimie organique, il est venu s'y ajouter une catégorie nouvelle très importante : les médicaments de synthèse. Ceux-ci prennent une part de plus en plus grande au détriment des médicaments d'origine naturelle.

### Extraction ou synthèse

Dès l'apparition des premières substances de synthèse, le monde de la médecine s'est divisé en deux groupes rivaux : les uns partisans de laisser faire la nature,

forts de l'expérience acquise pendant des siècles, les risques éventuels en étant connus de longue date, les autres, tout à leurs découvertes dont ils vantent l'efficacité et la rapidité d'action, partisans des médicaments de synthèse.

S'il ne fait pas de doute que l'introduction dans l'organisme de substances nouvelles,

## Drogues naturelles

Parmi les drogues naturelles un petit nombre est d'origine minérale, la plupart sont d'origine organique.

*Les drogues naturelles d'origine minérale* les plus importantes sont :

- les sels de bismuth utilisés comme pansements gastriques et intestinaux,
- les sels d'aluminium, de calcium et de magnésium,
- les sels de fer utilisés dans la lutte contre l'anémie,
- les sels d'or utilisés dans le traitement des polyarthrites évolutives,
- des complexes organiques de métaux ou de métalloïdes.

*Les drogues naturelles d'origine organique* sont généralement obtenues, après broyage, par extraction soit en milieu aqueux, soit à l'aide d'un solvant organique comme l'alcool.

L'extrait qui renferme très souvent des « principes actifs » sensibles à la chaleur, est ensuite soit épuisé en milieu acide ou basique, soit concentré sous vide à une température généralement inférieure à 50 °C, soit atomisé. Ce dernier procédé qui permet d'éliminer des quantités importantes de solvant dans des temps très courts évite un chauffage prolongé préjudiciable à l'activité de la substance et à ses caractères organoleptiques.

Dans certains cas particuliers où toute élévation de température est à proscrire (antibiotiques notamment), le solvant est éliminé par lyophilisation, c'est-à-dire par sublimation sous vide après congélation.

« L'extrait » est parfois utilisé tel quel, tandis que le plus souvent on cherche à en isoler le ou les principes actifs.

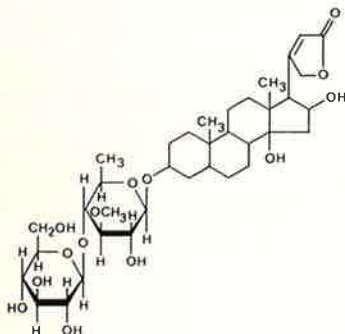
Les drogues naturelles organiques sont d'origines diverses.

### Origine végétale

Parmi les drogues d'origine végétale, nous citerons :

#### Les hétérosides

Sont utilisés comme médicaments les hétérosides des anthraquinones (séné, bourdaine, rhubarbe) et les hétérosides cardiotoniques comme la digitaline.



digitaline

sans équivalence dans la nature, risque d'en perturber les métabolismes, voire même de les détruire en partie (l'affaire de la thalidomide en est un exemple hélas frappant), cette querelle d'écoles est désormais dépassée car on utilise indifféremment l'une ou l'autre source.

Lorsqu'il y a le choix pour une même

#### Les alcaloïdes

Plus particulièrement parmi ceux-ci :

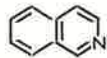
a. Les alcaloïdes du type indolique, c'est-à-dire ceux dont la formule développée comprend au moins un noyau indolique, substitué ou non substitué :



indole

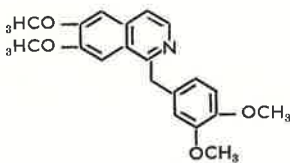
ce sont notamment la réserpine, la rescinnamine, l'ajmaline et l'ajmalicine que l'on trouve dans le rauwolfia, les alcaloïdes de la petite pervenche parmi lesquels on trouve la vincamine et aussi les alcaloïdes de l'ergot de seigle dérivant de l'acide lysergique ou de l'acide isolysergique comme l'ergotamine, l'ergocristine, l'ergocryptine et l'ergocornine.

b. Les alcaloïdes du type isoquinoléinique, c'est-à-dire ceux dont la formule développée comprend le noyau de l'isoquinoléine, substitué ou non substitué :



isoquinoléine

parmi les plus connus, l'émétine, extraite de l'ipéca, utilisée dans le traitement des affections amibiennes et la papavérine, extraite du pavot, employée comme antispasmodique.



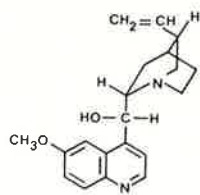
papavérine

c. Les alcaloïdes du type quinoléinique, c'est-à-dire ceux dont la formule développée comprend le noyau de la quinoléine, substitué ou non substitué :



quinoléine

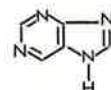
ce sont notamment la quinine, la quinidine et la cinchonine utilisées dans le traitement du paludisme et de certaines affections cardiaques.



quinine

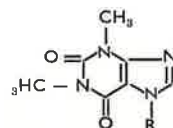
substance entre la voie naturelle et la voie « synthétique », chaque fois que cette dernière est possible et économiquement rentable, l'industrie tend à substituer le produit de synthèse au produit d'extraction. Il arrive également que, en fonction de la conjoncture économique, l'une, l'autre ou voire même les deux méthodes de préparation soient utilisées simultanément.

d. Les alcaloïdes dérivant de la purine



purine

parmi les plus connus, la théophylline, la théobromine et la caféine sont utilisées comme diurétiques, stimulants cardiaques et respiratoires.

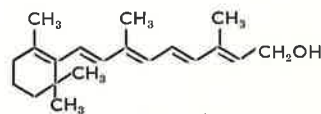


R = H théophylline  
R = CH<sub>3</sub> caféine

e. Enfin d'autres composés naturels extraits du tabac, du jaborandi ou des solanacées.

#### Les terpènes

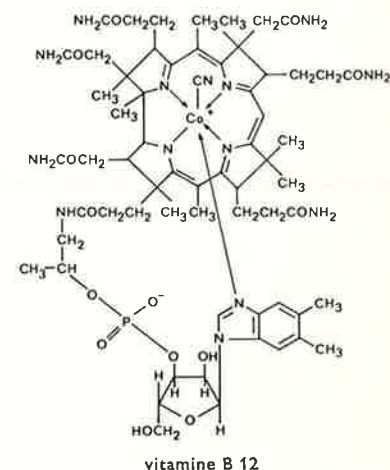
Comme le menthol, l'eucalyptol, le camphre, la vitamine A et les carotènes.



vitamine A

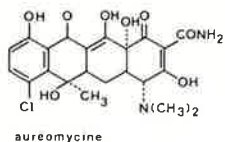
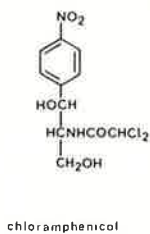
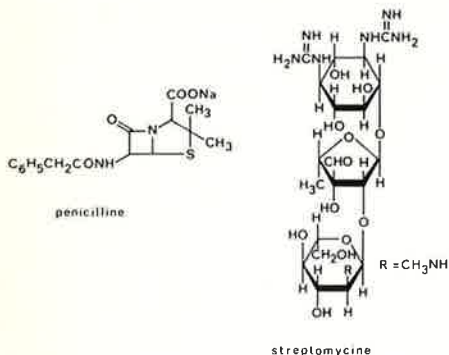
#### Les substances d'origine fongique ou bactérienne

A partir de microorganismes comme les bactéries, ou de champignons ou actinomycètes dont la culture est réalisée industriellement en milieu artificiel, on obtient soit des vitamines comme la vitamine B<sub>12</sub> que l'on a extraite, après fermentation, des eaux d'égouts.



vitamine B 12

soit des antibiotiques qui représentent les médicaments actuellement les plus utilisés et sans doute les plus importants, comme la pénicilline découverte par Fleming en



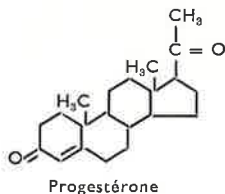
1932, la streptomycine (1944), le chloramphénicol (1947) et la chlortétracycline ou aureomycine (1948).

#### Origine animale

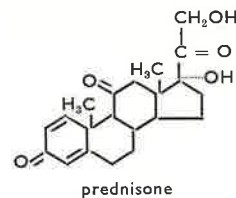
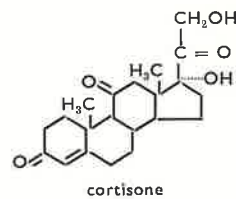
En ce qui concerne les drogues d'origine animale qui sont en général des extraits d'organes, le problème de l'approvisionnement est particulièrement délicat en raison d'une part de la grande dispersion des zones d'abattage et d'autre part de l'état périssable de telles substances. On peut distinguer :

a. Les hormones sexuelles soit androgènes,

c'est-à-dire mâles comme la testostérone ou l'androstérone, soit œstrogènes, c'est-à-dire femelles, comme l'œstradiol, l'œstrone et l'œstriol auxquelles on peut ajouter la progestérone qui joue un rôle très important dans la biosynthèse des hormones œstrogènes.



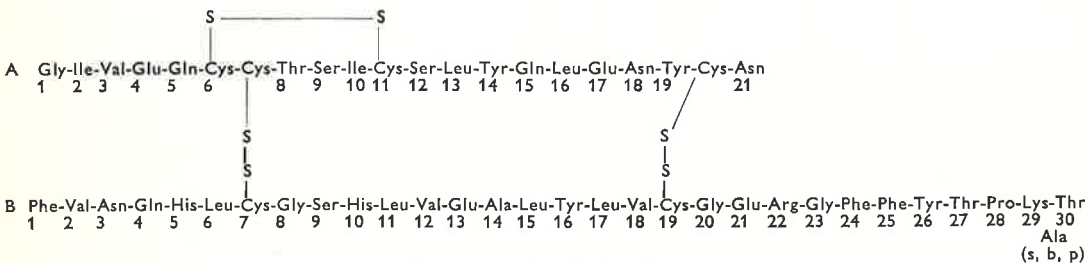
b. Les corticostéroïdes ou hormones cortico-surrénales dont une trentaine ont pu être isolées mais où seules la corticostérone, la cortisone et l'aldostérone sont considérées comme de véritables hormones, les autres n'étant considérées que en tant qu'intermédiaires. Des dérivés de ces hormones, comme la prednisone ou la prednisolone sont utilisés en thérapeutique.



c. Les peptides ou protéines qui sont des  $\alpha$ -amino-acides liés entre eux par des liaisons peptidiques, c'est-à-dire des groupements du type  $\text{—C—NH—}$ , la distinction entre peptides et protéines correspondant de façon arbitraire à un poids moléculaire de 10 000. Parmi ces peptides l'insuline est utilisée dans le traitement du diabète.

#### Substances naturelles obtenues par synthèse ou héli-synthèse

#### Médicaments artificiels



Le choix de la voie « synthétique » pour l'obtention d'une drogue peut se justifier de différentes façons : il peut s'agir tout d'abord, pour des raisons d'ordre économique, de préparer des produits naturels ou leurs analogues structuraux, il peut s'agir ensuite de la synthèse de molécules imaginées après étude des relations pouvant exister entre l'activité physiologique et la structure chimique de certaines substances. Il peut s'agir enfin de découvertes fortuites.

#### Substances naturelles

Pour illustrer ce paragraphe, il n'est pas de meilleur exemple que celui de la vincamine dont l'action sur la circulation cérébrale a été découverte il y a quelques années seulement. A l'origine, la vincamine était extraite de la petite pervenche d'Europe centrale, toutefois les quantités obtenues restaient très inférieures aux besoins malgré de nombreuses tentatives de culture intensive. Il fut nécessaire d'en mettre au point la synthèse totale qui a été réalisée à l'échelon industriel.

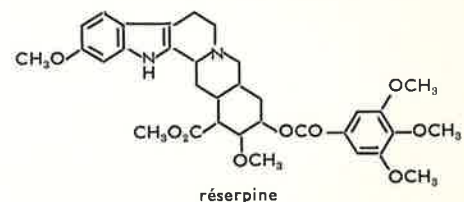


Dans de nombreux cas, la principale difficulté rencontrée lors de la synthèse de telles substances, en supposant bien entendu leur structure parfaitement définie et connue, réside dans l'obtention de l'isomère correspondant à celui qui se trouve dans le produit naturel.

C'est ainsi que la synthèse totale de la vincamine est désormais concurrencée par une héli-synthèse qui, à partir de la vincadifformine extraite du voacanga africana,



permet d'obtenir directement l'isomère recherché de la vincamine sans nécessiter de dédoublement. Signalons également à ce propos que la synthèse totale de la réserpine, telle que l'a présentée Velluz en 1958, comporte vingt-huit étapes et qu'il existe pour cette molécule soixante-quatre stéréoisomères !



La synthèse des polypeptides nécessite de multiples étapes dont l'ordre d'enchaînement est rigoureusement déterminé.

Après protection de la fonction amine par des groupements trityle, benzoyloxycarbonyle, etc..., faciles à éliminer par la suite, la



formation de ces amides nécessite l'activation des groupements carbonyles (cette activation réalisée dans la cellule vivante par combinaison avec un acide ribonucléique (A.R.N.) dit « de transfert » l'est au laboratoire par des composés chimiques plus simples comme les carbodiimides par exemple). L'étape suivante consiste en la formation de liaisons peptidiques entre deux molécules.

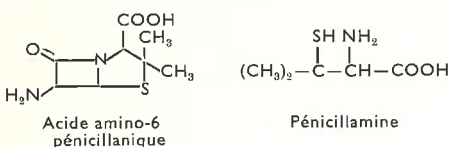
Il existe à présent une nouvelle et très importante méthode de synthèse des polypeptides due à Merrifield (1973) qui consiste, après protection de ses groupements amino, à fixer un amino-acide par ses groupements acides sur une résine très poreuse. Les groupements amino ensuite libérés par simple élution en milieu acide sont alors susceptibles de réagir avec des dérivés acylés préalablement activés pour former des liaisons peptidiques.

L'inconvénient de telles synthèses est que même si le rendement de chaque étape est de 80 %, ce qui est fort honorable, le rendement global à l'issue de la vingtième étape ne dépassera pas 1 à 2 %.

Pour cette raison, on procède très souvent à des synthèses partielles ou héli-synthèses. C'est le cas des hormones sexuelles et corticales, et aussi des pénicillines. C'est ainsi que l'isolement de l'acide amino-6 pénicillanique permet l'orientation des recherches dans trois directions principales :

- La première consistant en un élargissement de la gamme des pénicillines administrables par voie buccale en essayant d'éviter l'ouverture, par hydrolyse en milieu acide, du cycle lactame.
- La seconde et peut-être la plus importante eut pour but la recherche de pénicillines résistant à la pénicillinease.
- La troisième enfin consistant à élargir le spectre bactérien de la pénicilline.

Aujourd'hui, les recherches dans ce domaine sont orientées vers des dérivés de la pénicillamine obtenue à partir de pénicilline par hydrolyse.



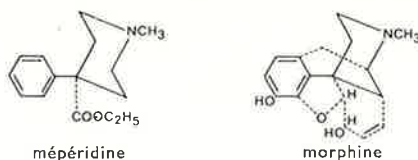
#### Analogues structuraux des substances naturelles

A partir de l'étude des relations pouvant exister entre l'activité pharmacologique et la structure de certaines molécules ou fractions de molécules, il est possible d'envisager la synthèse de molécules nouvelles. La recherche de telles substances par « analogie » est destinée aux yeux du chimiste et du pharmacologue, en s'inspirant d'un modèle, à rendre l'activité plus spécifique voire même à lui en trouver de nouvelles.

Le modèle initial peut être l'objet de simplifications qui permettront de désigner empiriquement la structure minimale responsable d'une action donnée et de modifications qui permettront de diminuer voire même supprimer certains effets secondaires indésirables.

C'est le cas par exemple des dérivés de la phénylpipéridine comme la mépéridine qui, considérés tout d'abord comme des antispasmodiques, sont apparus au cours des essais cliniques comme des analgésiques

puissants. L'analyse conformationnelle a permis, *a posteriori*, de mettre en évidence une analogie certaine entre une telle molécule et la morphine.



#### Médicaments artificiels

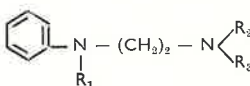
Nous ne donnerons ici que quelques exemples destinés soit à illustrer certains effets thérapeutiques, soit à montrer l'évolution des idées dans ce vaste domaine.

#### Antihistaminiques

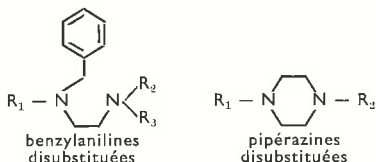
Ce sont des substances qui font échec dans une certaine mesure à l'« histamine », responsable de manifestations allergiques telles que le rhume des foins, l'urticaire et certaines formes d'asthme. Il est de plus désormais établi que parmi ces substances antihistaminiques certaines exercent une action bénéfique dans la lutte contre le mal des transports.

Parmi ces substances, on trouve :

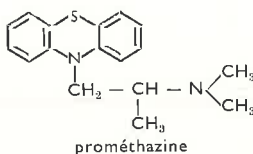
- Des dérivés de la benzylaniline dont les formules très proches les unes des autres possèdent le modèle suivant :



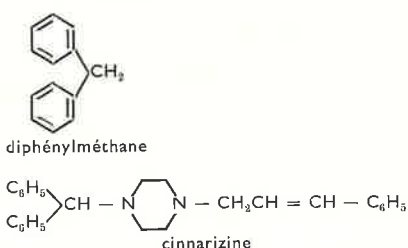
On peut y associer, en prenant pour hypothèse de travail certaines relations entre structure et activité pharmacologique, certains dérivés de la pipérazine. On trouve en effet dans les benzylanilines le cycle potentiel des pipérazines. Ces pipérazines sont en général des dérivés de substitution dissymétriques aux propriétés pharmacologiques très diverses comprenant, entre autres, des antihistaminiques.



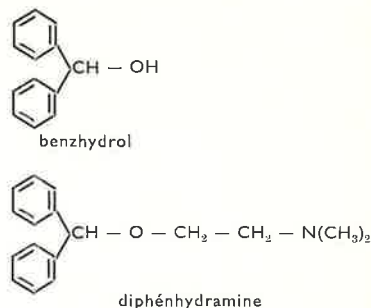
- Des dérivés de la phénothiazine comme la prométhazine



- Des dérivés du diphenylméthane comme la cinnarizine, utilisée comme régulateur du métabolisme cérébral

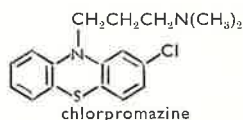


- Des dérivés du benzhydryl comme la diphenhydramine



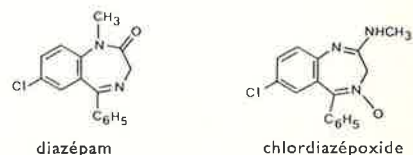
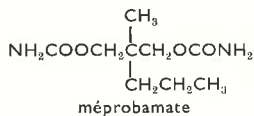
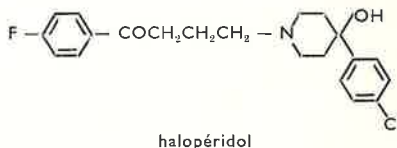
#### Chimiothérapie du système nerveux

La découverte qui permet à la chimiothérapie des maladies mentales de prendre un véritable départ fut celle de la chlorpromazine. Douée de nombreuses propriétés entre autres sédatives et antiémétiques cette substance permet la réalisation de l'hibernation artificielle.

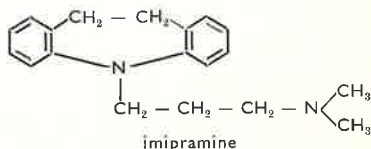


A la suite de nombreuses observations, les expérimentateurs ont été amenés, en fonction du type et du niveau d'action du médicament, à classer les médicaments du système nerveux en quatre catégories :

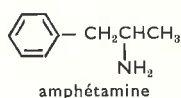
- Les psycholeptiques, eux-mêmes divisés en deux classes : les neuroleptiques tels que l'halopéridol et les tranquillisants ou ataraxiques comme le méprobamate, le diazépam et le chlordiazépoxyde :



- Les thymoanaleptiques qui sont des médicaments de l'humeur comme l'imipramine

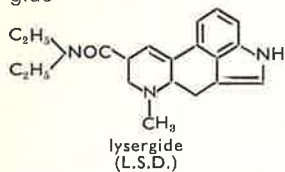


- Les nooanaleptiques qui sont des stimulants comme l'amphétamine





d. Les psychodysléptiques comme le lysergide



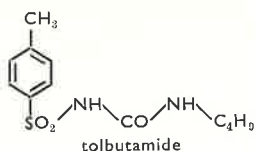
**Sulfamides**

L'utilité de telles substances dans le traitement des affections microbiennes a permis de sauver au cours de la seconde guerre mondiale de nombreuses vies humaines. Les recherches dans ce domaine ont été orientées dans trois directions :

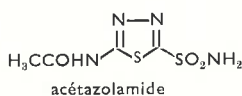
a. Les sulfamides antibactériens comme le sulfanilamide.

b. Les sulfamides hypo-glycémiant, comme e tolbutamide, découverts fortuitement :

l'utilisation en tant que bactéricides de certains sulfamides ayant provoqué des troubles analogues à ceux de doses exagérées d'insuline.

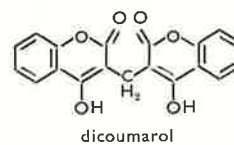


c. Les sulfamides diurétiques, découverts dans les mêmes circonstances, et qui provoquent une diurèse, parmi ceux-ci signalons l'acétazolamide



**Anticoagulants**

Ce sont principalement des dérivés coumariniques ; bien que la coumarine n'ait aucune action thérapeutique, le doublement de la molécule comme dans le dicoumarol lui confère une activité anticoagulante.



**Hypolipémiants**

Pour ralentir ou pour prévenir l'artériosclérose, de nouveaux médicaments ont été expérimentés. Signalons ici la découverte récente des propriétés anti-agrégantes de l'aspirine.



L'habit d'apothicaire

Gravure de Larmessin  
(Bibl. Nat.)

(Photo H. Roger Viollet)

# Enseignement

## Initiation à l'étude expérimentale des potentiels de jonctions. Étude de piles non réversibles

par N. Baffier et P. Letellier

(Collaboration technique de D. Deville, Laboratoire de chimie physique enseignement, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)



N. Baffier



P. Letellier

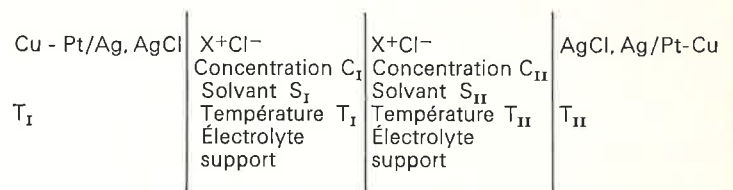
### Introduction

L'illustration, en travaux pratiques, des différentes relations de la thermodynamique qui décrivent les interactions entre les solutés et les solvants, se borne en général à l'étude de quelques cas particuliers qui ne font intervenir que des systèmes réversibles.

Or, la grande majorité des montages électrochimiques utilisés au laboratoire, même sous leurs formes les plus simples, mettent en jeu des systèmes irréversibles, qui de ce fait, s'excluent des traitements habituels issus des relations de la thermodynamique classique.

Très souvent, dans un but de simplification, et ceci afin de garder aux manipulations leur aspect démonstratif, les montages électrochimiques, et en particulier les jonctions entre différentes phases conductrices, sont réalisés de manière à annuler ou à diminuer très fortement les effets des systèmes hors d'état d'équilibre (utilisation d'électrolyte support, de sels d'anion ou de cation équitransférants, de solutions saturées...) donnant ainsi à l'étudiant une fausse impression de simplicité et une confiance absolue dans la validité des chaînes électrochimiques utilisées.

Dans le but de conduire l'étudiant à prendre conscience de l'importance des phénomènes qui interviennent au niveau des jonctions liquides, nous avons réalisé au Laboratoire de Chimie Physique de 1<sup>re</sup> année de l'E.N.S.C.P. une manipulation basée sur l'étude des piles schématisées dans le cas le plus général par la chaîne :



qui ne font pas intervenir de réactions au sens habituel du terme mais seulement des phénomènes de transfert (matière et chaleur). Ces piles peuvent être réunies sous le qualificatif de « piles de déséquilibre ».

L'intérêt de cette manipulation réside dans le fait qu'elle familiarise l'étudiant avec les problèmes pratiques qui accompagnent la réalisation d'une chaîne électrochimique et qu'elle le confronte avec les problèmes

## A. Mode opératoire. Appareillage

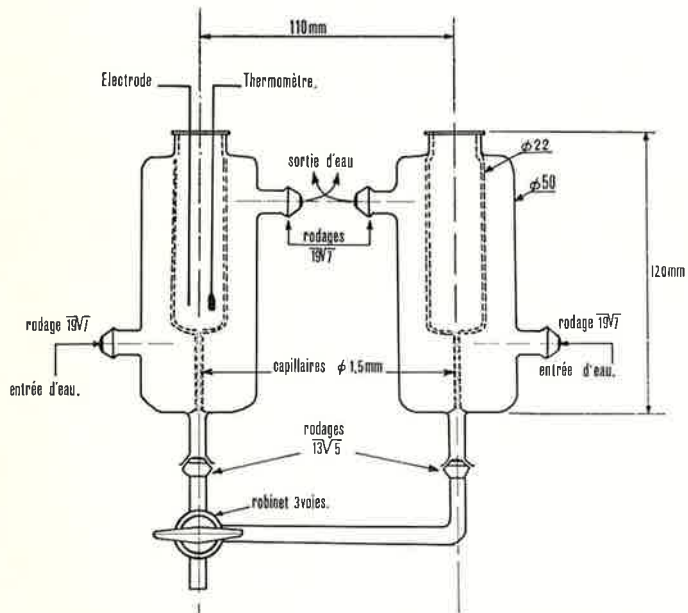


Figure 1.

Schéma du montage utilisé. Coupe des deux cellules. (Réalisation par l'atelier de soufflage de verre de l'E.N.S.C.P.)

## B. Cas des piles isothermes (T = 293 K)

### 1. Partie expérimentale

Les chaînes proposées aux étudiants sont de trois types :

#### a) Pile de concentration



#### b) Pile de concentration avec électrolyte support



#### c) Pile de concentration intersolvant



La concentration de LiCl ( $|\text{Cl}^-|_{\text{I}}$ ) du compartiment I restant fixe, l'étudiant mesure, pour plusieurs concentrations ( $|\text{Cl}^-|_{\text{II}}$ ) en sel dans le compartiment II, la différence de potentiel aux bornes de la pile. Nous avons choisi le chlorure de lithium pour l'importance des phénomènes qu'il met en jeu.

### 2. Interprétation des résultats

On adoptera le formalisme suivant :

${}^s\mu_i$ , potentiel chimique de l'espèce  $i$  dans le milieu S,  
 ${}^s\bar{\mu}_i$ , potentiel électrochimique de l'espèce  $i$  de charge  $z$  dans le milieu S,  
 $\bar{\mu}_i = \mu_i + zF\Phi_x$   
 $\Phi_x$ , potentiel interne de la phase  $x$ ,  
 $\lambda_i$ , conductibilité de l'espèce  $i$ ,  
 $t_{\text{M}^+}$ ,  $t_{\text{X}^-}$ , nombres de transport du cation  $\text{M}^+$  et de l'anion  $\text{X}^-$  dans la solution du sel MX,

$$t_{\text{M}^+} = t_c = \frac{\lambda_{\text{M}^+}}{\lambda_{\text{M}^+} + \lambda_{\text{X}^-}}, \quad t_{\text{X}^-} = t_a = \frac{\lambda_{\text{X}^-}}{\lambda_{\text{M}^+} + \lambda_{\text{X}^-}},$$

L'actualité chimique - Mai 1976

posés par des systèmes qui échappent au domaine d'application de la thermodynamique classique. Un certain nombre d'équations de définition, et de résultats issus de la thermodynamique des processus irréversibles sont indiqués aux étudiants afin de leur permettre d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus à partir des différentes piles qui leur sont proposées. Celles-ci sont des cas particuliers de la chaîne générale précédemment citée.

La pile est réalisée à partir de deux cellules en verre (I et II) thermostatées contenant les solutions à étudier. La jonction entre les deux compartiments est assurée par un robinet « 3 voies » (Figure 1) dont le rodage est rayé au moyen d'un couteau à verre. La fuite permanente des deux solutions qui en résulte, permet à la fois, un bon contact électrique entre les deux solutions au niveau de la fuite et, après mélange, l'élimination immédiate des liquides par écoulement.

Les électrodes, du type Ag, AgCl, sont préparées au laboratoire à partir d'électrodes de platine, par la méthode proposée par Bates (1). Leur réversibilité et leur potentiel d'asymétrie (généralement inférieur à 0,5 mV) sont vérifiés avant leur utilisation.

Les différences de potentiel entre les deux électrodes sont mesurées à l'aide d'un millivoltmètre digital METROHM dont la sensibilité est  $\pm 0,5$  mV.

L'équilibre thermique des compartiments I et II est assuré par deux thermostats indépendants munis, d'une pompe à circulation, de résistances chauffantes et d'un thermorégulateur. Les températures inférieures à l'ambiante sont obtenues en ajoutant de la glace au thermostat (voir piles non isothermes).

Les températures sont mesurées au sein de la solution par un thermomètre à alcool au 1/10 de degré.

Une seringue permet d'éliminer par aspiration les bulles qui se forment dans les capillaires lors du remplissage des cellules. Ceux-ci ont été introduits dans le but d'éviter toute perturbation, par diffusion, des solutions proches des électrodes.

$\gamma_i(i)$ , coefficient d'activité de transfert de l'espèce  $i$  entre les sol-  
 $S_I \rightarrow S_{II}$  vants  $S_I$  et  $S_{II}$ .

$$\log \gamma_i(i) = \frac{{}^{S_{II}}\mu_i^0 - {}^{S_I}\mu_i^0}{2,3 RT} = \frac{\Delta G_i^0}{2,3 RT}$$

La simple différence des potentiels d'électrodes, pour LiCl, décrite par la relation de Nernst conduirait à une expression du type :

$$\Delta E = -\frac{2,3 RT}{F} \log \frac{|\text{Cl}^-|_{\text{II}}}{|\text{Cl}^-|_{\text{I}}} \quad \text{pour les piles A et B,}$$

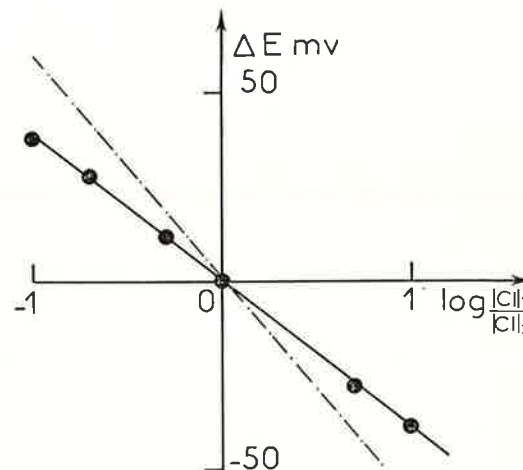


Figure 2.

Graphé  $\Delta E_{\text{mV}} = f \left( \log \frac{|\text{Cl}^-|_{\text{II}}}{|\text{Cl}^-|_{\text{I}}} \right)$  pour une pile de concentration  
 $|\text{Cl}^-|_{\text{I}} = 10^{-2}$  M. En pointillé, la droite de pente théorique.



et à :

$$\Delta E = -\frac{2,3 RT}{F} \left[ \log \gamma_t(\text{LiCl})_{S_I \rightarrow S_{II}} + \log \frac{|\text{Cl}^-|_{II}}{|\text{Cl}^-|_I} \right] \text{ pour la pile C,}$$

avec :

$$\log \gamma_t(\text{M}^+) + \log \gamma_t(\text{X}^-) = \log \gamma_t(\text{MX}).$$

Pour cette raison nous demandons aux étudiants de tracer, pour les trois piles, les graphes :

$$\Delta E = f \left[ \log \frac{|\text{Cl}^-|_{II}}{|\text{Cl}^-|_I} \right] \quad (\text{Figures 2, 3, 4}).$$

Les résultats nous permettent d'introduire de façon pratique la notion de potentiel de jonction. En effet, si pour la pile B, le graphe généralement obtenu correspond à une droite de pente 58 mV/Unité log (Figure 3) ( $T = 293 \text{ K}$ ), les étudiants trouvent des droites, passant par l'origine pour la pile A, décalée pour C (Figures 2 et 4), mais dont les pentes sont très inférieures à celle attendue (Tableau I).

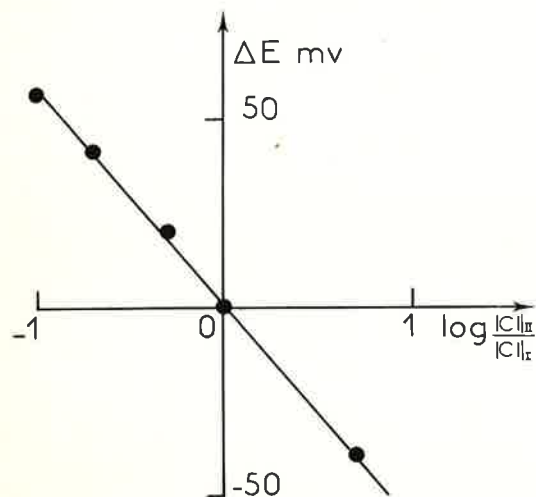


Figure 3.

Graphe  $\Delta E_{mV} = f \left( \log \frac{|\text{Cl}^-|_{II}}{|\text{Cl}^-|_I} \right)$  pour une pile de concentration avec électrolyte support  $|\text{Cl}^-|_I = 10^{-2} \text{ M}$ .

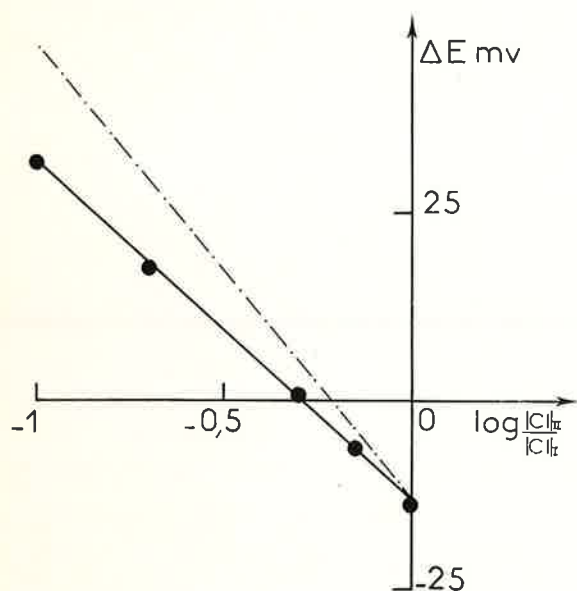


Figure 4.

Graphe  $\Delta E_{mV} = f \left( \log \frac{|\text{Cl}^-|_{II}}{|\text{Cl}^-|_I} \right)$  pour une pile intersolvant eau/eau

MeOH à 43,2 % en masse de MeOH,  $|\text{Cl}^-|_I = 10^{-2} \text{ M}$ . En pointillé, la droite de pente théorique.

Ceci permet d'affirmer qu'il existe, dans les chaînes électrochimiques A et C, une différence de potentiel supplémentaire linéaire avec  $\log \frac{|\text{Cl}^-|_{II}}{|\text{Cl}^-|_I}$ , qui n'apparaît pas dans la simple différence des potentiels d'électrode. L'écriture du potentiel de chaque phase le long de la chaîne électrochimique permet de la situer au niveau de la jonction des 2 liquides :

$$\Phi_{\text{électrode II}} - \Phi_{\text{électrode I}} = \underbrace{(\Phi_{el,II} - \Phi_{II})}_{\pi_{II}} + \underbrace{(\Phi_{II} - \Phi_I)}_{E_j} - \underbrace{(\Phi_{el,I} - \Phi_I)}_{\pi_I}.$$

La différence de potentiel prend donc la valeur  $\Delta E = \pi_{II} + E_j - \pi_I$  si  $\pi_{II}$  et  $\pi_I$  sont les caractéristiques de chaque demi-pile, telles qu'elles sont indiquées par la relation de Nernst.

Le calcul de  $\pi$  fait intervenir l'équilibre électrochimique ( $\Delta \tilde{G} = 0$ ) des espèces à l'électrode et en solution, et obéit parfaitement aux conditions imposées par les définitions de la thermodynamique classique.  $E_j$ , en revanche, est une différence de potentiel dont l'origine est liée à la mise en contact de deux solutions conductrices différentes et qui résulte du déséquilibre impliqué par leur asymétrie (solvant, nature et concentration des sels). Elle s'établit par diffusion des espèces ioniques et prend une valeur fixe qui correspond à l'égalité des vitesses de diffusion de l'anion et du cation. L'évolution normale d'un tel système est l'homogénéisation des deux solutions ce qui correspond à une évolution irréversible (2).

Nous examinons cependant avec les étudiants le calcul classique qui suppose un fonctionnement réversible de l'ensemble de la pile (hypothèse de la quasi réversibilité) pour la réaction :



et qui conduit à une force électromotrice aux bornes de la pile égale à :

$$\Delta E = -t_c \cdot \frac{2,3 RT}{F} \left[ \log \gamma_t(\text{LiCl})_{S_I \rightarrow S_{II}} + 2 \log \frac{|\text{Cl}^-|_{II}}{|\text{Cl}^-|_I} \right] \quad 1$$

où  $t_c$  est le nombre de transport de  $\text{Li}^+$  dans  $\text{LiCl}$ .

La relation 1 permet de calculer, pour les piles A et C, les nombres de transport de  $\text{Li}^+$ , et pour la pile C, l'enthalpie libre normale de transfert ( $\Delta G_0^\circ$ ) de  $\text{LiCl}$  entre les milieux  $S_I$  et  $S_{II}$  par simple mesure de la pente et de l'ordonnée à l'origine  $\Delta E_0$  des droites :

$$\Delta E = \Delta E_0 + \rho \log \frac{|\text{Cl}^-|_{II}}{|\text{Cl}^-|_I}$$

$$\rho = -2t_c \times 0,058 \quad T = 293 \text{ K}$$

$$\Delta E_0 = -t_c \times 0,058 \log \gamma_t(\text{MX})_{S_I \rightarrow S_{II}} \text{ soit } \log \gamma_t = \frac{2 \Delta E_0}{\rho}$$

La pile B fait intervenir un électrolyte support  $\text{KNO}_3$  1 M qui assure la quasi totalité du transport des charges à travers la jonction, et la différence de potentiel aux bornes de la pile s'identifie à la simple différence des potentiels de demi-piles

$$\Delta E = \pi_{II} - \pi_I, \quad E_j = 0.$$

Nous avons reporté dans le tableau I les résultats expérimentaux obtenus par les étudiants pour les piles A et C lorsque le transfert est relatif au milieu eau-méthanol à 43,2 % en masse de solvant organique.

Tableau I.

	Pile A	Pile B	Pile C
Pente moyenne mV/unité log	36	58	37
$t_c$ moyen	0,31	—	0,32
$t_c$ théorique	0,33	—	—
$\Delta G_0^\circ$ cal.	—	—	950

Les nombres de transport obtenus pour les piles C diffèrent peu de ceux trouvés pour l'eau, ce qui confirme l'observation générale de la faible influence du solvant sur ces grandeurs et qui permet d'accéder à une valeur de  $t_c$  bien définie pour une pile intersolvant.

La relation 1 rend donc possible la détermination simple et rapide de  $\log \gamma_t(\text{MX})$  (et  $\Delta G_0^\circ$ ) ce qui en constitue une application immédiate. En effet, si pour les molécules, les grandeurs de transfert sont

relativement aisées à déterminer par mesure de solubilité, il n'en est pas de même pour les sels.

La mesure de tension de vapeur au-dessus d'une solution électrolytique conduit à des résultats précis (3), mais est très longue à mettre en œuvre. La méthode que nous proposons aux étudiants, par le biais de cette étude de piles, présente l'avantage d'être très rapide et générale pour les halogénures de cations minéraux ou organiques.

Le principal reproche que l'on puisse adresser aux conditions d'obtention de la relation 1 est l'hypothèse selon laquelle le transfert de matière au niveau de la jonction s'effectue de manière réversible.

C'est pourquoi, après avoir bien insisté sur ce fait, nous montrons aux étudiants que le potentiel de jonction dans le cas le plus général peut toujours être calculé, *indépendamment du système de mesure utilisé*, à partir de la relation établie en thermodynamique des processus irréversibles (relation 2) :

$$E_j = -\frac{1}{F} \int_1^{II} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d\mu_i \quad 2$$

où  $t_i$  désigne le nombre de transport de l'espèce  $i$  de charge  $z_i$  et de potentiel chimique  $\mu_i$ .

Le calcul direct de  $E_j$  n'est pas traité intégralement aux étudiants, car il nécessite un certain nombre d'hypothèses d'intégration dont certaines (particulièrement pour les transitions qui intéressent le solvant) dépassent le cadre de l'enseignement de thermodynamique en 1<sup>re</sup> année de l'École. Nous indiquons seulement que la méthode usuelle revient à admettre la proportionnalité entre la vitesse  $v_i$  de chaque ion  $i$  dans le domaine intermédiaire et le gradient de potentiel électrochimique  $\bar{\mu}_i$  (lois linéaires de non équilibre).

Différents développements, portant sur le profil de diffusion du sel MX à l'interface  $S_I, S_{II}$ , ont été proposés et nous avons retenu celui de Henderson (4) tel qu'il a été adapté par Gaboriaud (5) pour inclure les changements de solvant et qui présente l'avantage d'être simple et général.

Dans le cas où la transition ne porte que sur les solutés (solvants identiques), l'intégration de la relation 2 conduit à :

$$E_j = -\frac{2,3 RT}{F} \frac{B_{II} - B_I}{A_{II} - A_I} \log \frac{A_{II}}{A_I} \quad 3$$

avec :

$$A = \sum_i |z_i| \lambda_i C_i, \quad B = \sum_i \frac{z_i}{|z_i|} \lambda_i C_i$$

L'application de cette relation aux différentes concentrations de LiCl utilisées dans la pile A, permet de retrouver les résultats expérimentaux

$$E_j = -\frac{2,3 RT}{F} \frac{\lambda_{Li^+} - \lambda_{Cl^-}}{\lambda_{Li^+} + \lambda_{Cl^-}} \log \frac{|Cl^-|_{II}}{|Cl^-|_I} \quad 4$$

Tableau II.

$\lambda_{Li^+} = 38,69$ (6)	$\lambda_{Cl^-} = 76,34$ (6)	$ Cl^- _I = 10^{-2}$ M				
$ Cl^- _{II}$	$10^{-3}$ M	$2 \cdot 10^{-3}$ M	$5 \cdot 10^{-3}$ M	$10^{-2}$ M	$5 \cdot 10^{-2}$ M	$10^{-1}$ M
$E_j$ calc.	-19,2	-13,4	-5,8	0	13,4	19,2
$E_j$ exp.	-20	-13	-5,4	0	13	20

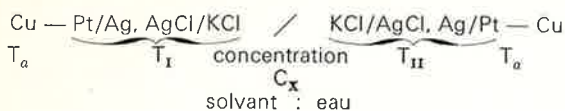
Dans le cas où le déséquilibre porte uniquement sur la nature des

### C. Cas des piles non isothermes

La majorité des études électrochimiques proposées aux étudiants concernent des systèmes isothermes, afin de rester dans le cadre de la thermodynamique classique ou d'y revenir au moyen d'hypothèses de fonctionnement qui supposent la réversibilité.

Il nous a paru intéressant de sortir totalement de ces limites et de montrer aux étudiants que l'on pouvait parfaitement envisager des piles fonctionnant entre deux températures et même imaginer leur utilisation comme thermocouple de haute sensibilité.

La chaîne électrochimique proposée a fait l'objet d'un grand nombre d'études (7) et peut être schématisée par :



solvants, Gaboriaud montre que le potentiel de jonction peut s'exprimer sous la forme générale :

$$E_j = -2,3 \frac{RT}{F} \frac{1}{A_{II} - A_I} \left[ H_{II} - H_I + \frac{A_{II} H_I - A_I H_{II}}{A_{II} - A_I} \log \frac{A_{II}}{A_I} \right] \quad 5$$

$$\text{avec } H = \sum_i \frac{z_i}{|z_i|} \lambda_i C_i \log \gamma_{i, S_I \rightarrow S_{II}}(i)$$

La pile C fait intervenir une transition qui porte simultanément sur le soluté et le solvant. Le potentiel de jonction est donc issu de ces deux phénomènes et peut se décomposer en  $E_{j1}$  dû à l'emploi de 2 solvants différents et  $E_{j2}$  dû à la différence de concentration en LiCl. Si l'on admet que les nombres de transport sont peu affectés par les solvants en présence, les relations précédentes se simplifient :

$$E_{j1} = \frac{2,3 RT}{F} [t_a \log \gamma_{i, S_I \rightarrow S_{II}}(Cl^-) + t_c \log \gamma_{i, S_I \rightarrow S_{II}}(Li^+)] \quad 6$$

$$E_{j2} = \frac{2,3 RT}{F} (t_c - t_a) \log \frac{|Cl^-|_{II}}{|Cl^-|_I} \quad 7$$

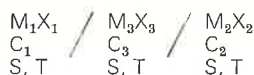
Les relations 6 et 7 permettent de donner une valeur approchée de la force électromotrice de la pile C qui s'identifie alors à la relation 1 :

$$\Delta E \approx -\frac{2,3 RT}{F} t_c \left[ \log \gamma_{i, S_I \rightarrow S_{II}}(LiCl) + 2 \log \frac{|Cl^-|_{II}}{|Cl^-|_I} \right]$$

### 3. Applications

#### a. Pont salin

Ces relations présentent l'intérêt de conduire au calcul d'un potentiel de jonction, sans faire intervenir la nature du système électrochimique employé, entre des solutions (ou des phases) qui ne contiennent pas le même électrolyte. Ainsi le potentiel de jonction introduit par un pont salin, que l'on peut schématiser par :



peut être facilement calculé. Son expression montre qu'il ne peut avoir un fonctionnement satisfaisant  $E_j \neq 0$  que si les 2 conditions suivantes sont remplies simultanément :

- La concentration du sel  $M_3 X_3$  à l'intérieur du pont salin doit être très supérieure à celles de  $M_1 X_1$  et  $M_2 X_2$ .
- Le sel  $M_3 X_3$  doit être un sel à anion et cation équitransférant  $\lambda_{M_3} = \lambda_{X_3}$  (par exemple  $KNO_3$ ,  $KCl$ ).

L'utilisation assez générale des ponts salins en électrochimie est ressentie au niveau étudiant comme une solution universelle à tous les problèmes posés par le contact entre deux solutions. Nous insistons donc particulièrement sur les risques d'erreurs que comporte l'utilisation de systèmes qui n'auraient pas les caractéristiques précédentes.

#### b. Électrodes de référence

Nous faisons également remarquer aux étudiants que les électrodes de référence du type Ag, AgCl/KCl sat., Hg, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl sat., Hg, Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sat., etc..., font intervenir au niveau de la jonction, solution saturée-milieu réactionnel, une différence de potentiel qui change avec la nature de ce dernier (nature et concentration des sels, solvants...).

Les mesures effectuées par rapport à une électrode de référence de ce type cessent d'être comparables si elles le sont dans des milieux différents. Ce problème rejoint celui de la comparaison des grandeurs thermodynamiques mesurées dans des milieux non identiques.

### 1. Appareillage. Mode opératoire

L'appareillage utilisé est identique à celui employé pour les piles isothermes ; seuls les deux compartiments sont portés à des températures différentes. Pour cela, la température du compartiment I est maintenue constante à l'aide du premier thermostat (environ 20 °C), la température du compartiment II est variable. Elle est tout d'abord fixée à 3 °C environ en ajoutant de la glace au thermostat et en utilisant exclusivement la pompe à circulation. Le réchauffement progressif (un degré toutes les minutes) jusqu'à 50 °C du compartiment II est assuré par la mise en circuit des résistances chauffantes dans le thermostat (l'utilisation d'un cryostat est actuellement envisagée pour cette opération).

L'étudiant mesure pour chaque température du compartiment II la force électromotrice de la pile et dresse un tableau contenant les valeurs de  $\Delta E$  et de  $\Delta T = T_{II} - T_I$ .

## 2. Interprétation des résultats

De même que pour les piles isothermes, l'écriture du potentiel de chaque phase le long de la chaîne électrochimique met en évidence l'intervention de deux potentiels de demi-piles décrits par la relation de Nernst et un potentiel de jonction issu du gradient thermique dont l'expression ne peut être établie dans le cadre strict de la thermodynamique classique :

$$\Delta E_{\text{pile}} = \varphi_{\text{el,II}} - \varphi_{\text{el,I}} = \underbrace{(\varphi_{\text{el,II}} - \varphi_{\text{II}})}_{\pi_{\text{TII}}} + \underbrace{(\varphi_{\text{II}} - \varphi_{\text{I}})}_{E_j} - \underbrace{(\varphi_{\text{el,I}} - \varphi_{\text{I}})}_{\pi_{\text{TI}}}$$

$$\Delta E = \pi_{\text{TII}} - \pi_{\text{TI}} + E_j$$

La mesure de la force électromotrice aux bornes de la pile s'effectue au moyen de fils conducteurs en cuivre à la température ambiante  $T_a$ , ce qui introduit une différence de potentiel supplémentaire due aux contacts Cu — Pt — Ag portés à des températures différentes.

Nous avons vérifié que l'influence de cet effet restait faible (moins de 3%) par rapport à l'importance du phénomène global et qu'il pouvait être négligé en première approximation.

La différence  $\Delta E_{\text{el}} = \pi_{\text{TII}} - \pi_{\text{TI}}$  peut être calculée directement en supposant que les entropies normales des différentes espèces mises en jeu dépendent peu de la température.

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{el}} &= \pi_{\text{TII}} - \pi_{\text{TI}} \\ &= \frac{\Delta S^\circ}{F} (T_{\text{II}} - T_{\text{I}}) - \frac{2,3R}{F} (-T_{\text{I}} \log |\text{Cl}^-|_{\text{I}} + T_{\text{II}} \log |\text{Cl}^-|_{\text{II}}) \end{aligned}$$

$$\text{où } \Delta S^\circ = S^\circ(\text{Cl}^-) + S^\circ(\text{Ag}^+) - S^\circ(e^-) - S^\circ(\text{AgCl}).$$

L'utilisation d'une même concentration de sel de part et d'autre du gradient thermique permet de simplifier l'expression précédente en :

$$\Delta E_{\text{el}} = \frac{\Delta T}{F} [\Delta S^\circ - 2,3 R \log |\text{Cl}^-|]$$

L'existence d'un gradient de température imposé au système ne permet plus l'écriture simple d'un bilan de fonctionnement de la pile. De ce fait un calcul basé sur les relations issues de la thermodynamique classique ne peut être envisagé.

Le calcul de  $E_j$  doit donc s'appuyer sur les définitions de la thermodynamique des processus irréversibles. Le potentiel de jonction apparaît lors de la mise en contact des deux solutions conductrices à  $T_{\text{I}}$  et  $T_{\text{II}}$  et se trouve lié à la vitesse de diffusion des ions au niveau du contact, et à l'amplitude du gradient thermique imposé au système. Il est important de remarquer que le système est en déséquilibre permanent mais adopte un état stationnaire (état stationnaire de non équilibre) où les variables d'état sont parfaitement définies en tout point du système.

L'introduction d'une quantité de chaleur de transfert  $Q_i^*$  associée au flux de diffusion, d'une espèce  $i$  à travers une surface  $\sigma_m$  à la séparation des deux phases et l'hypothèse de l'existence d'un état stationnaire réalisé dans le domaine de transition, conduisent à une expression simple de  $E_j$  :

$$E_j = -\frac{1}{F} \int_{T_{\text{I}}}^{T_{\text{II}}} \frac{1}{T} \sum \frac{t_i}{z_i} Q_i^* dT \quad 8$$

L'application directe de cette relation au cas particulier de la chaîne étudiée permet d'obtenir (8) :

$$E_j = -\frac{1}{F} (t_{\text{K}^+} Q_{\text{K}^+}^* - t_{\text{Cl}^-} Q_{\text{Cl}^-}^*) \log \frac{T_{\text{II}}}{T_{\text{I}}}$$

Cette expression montre que  $E_j$  varie de manière logarithmique avec le rapport  $\frac{T_{\text{II}}}{T_{\text{I}}}$ . Cependant lorsque  $\Delta T = T_{\text{II}} - T_{\text{I}}$  reste faible (moins de 50°) la valeur de  $\log \frac{T_{\text{II}}}{T_{\text{I}}}$  est pratiquement une fonction linéaire de  $T$  :

$$\left( \log \frac{T_{\text{II}}}{T_{\text{I}}} \approx 3,36 \cdot 10^{-3} \Delta T \approx \frac{\Delta T}{T_0} \text{ avec } T_0 = 298,298 < T_{\text{I}}, T_{\text{II}} < 318 \right)$$

soit :

$$E_j = -\frac{t_{\text{K}^+} Q_{\text{K}^+}^* - t_{\text{Cl}^-} Q_{\text{Cl}^-}^*}{F} \frac{\Delta T}{T_0}$$

La force électromotrice des piles précédentes s'écrit alors :

$$\Delta E = \frac{1}{F} \left[ \Delta S^\circ - \frac{t_{\text{K}^+} Q_{\text{K}^+}^* - t_{\text{Cl}^-} Q_{\text{Cl}^-}^*}{T_0} - R \log |\text{Cl}^-| \right] \Delta T$$

ou encore :

$$\Delta E = \left[ \text{Cte} - \frac{2,3 R}{F} \log |\text{Cl}^-| \right] \Delta T \quad 9$$

La force électromotrice de cette pile varie linéairement avec la température imposée au compartiment II. Le système étudié s'apparente donc formellement à un thermocouple dont l'une des deux branches serait liquide.

Le but de la manipulation proposée aux étudiants est la vérification expérimentale de cette relation pour deux concentrations différentes en KCl ( $10^{-1}$  et  $10^{-2}$  M) et la détermination des caractéristiques du thermocouple.

Les graphes  $\Delta E = f(\Delta T)$  obtenus pour différentes valeurs de  $|\text{Cl}^-|$  (figure 5), conduisent en général à d'excellentes droites.

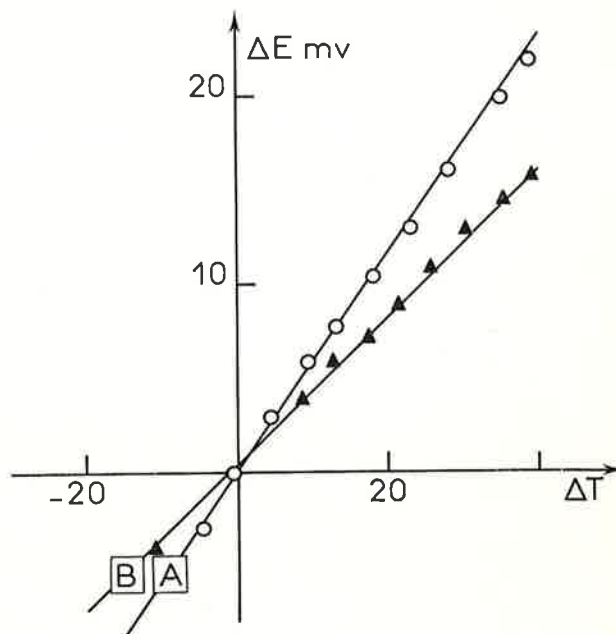


Figure 5.

Graph  $\Delta E_{\text{mV}} = f(\Delta T)$  pour une pile isotherme et pour 2 concentrations en KCl, A =  $10^{-2}$  M et B =  $10^{-1}$  M. La température de référence a été fixée à 16 °C.

Les coefficients de température moyens  $C_T = \frac{\Delta E}{\Delta T}$  obtenus par les étudiants pour  $|\text{Cl}^-| = 10^{-1}$  M et  $|\text{Cl}^-| = 10^{-2}$  M sont 400  $\mu\text{V/K}$  et 600  $\mu\text{V/K}$  et montrent que l'on trouve une variation de  $C_T$  de l'ordre de 200  $\mu\text{V/K}$  (valeur théorique 198  $\mu\text{V/K}$ ) lorsque la concentration en  $\text{Cl}^-$  est divisée par 10. Des valeurs légèrement supérieures à  $\frac{2,3 R}{F}$

ont été obtenues et peuvent être attribuées aux termes d'activité dont on n'a pas tenu compte dans les calculs. Des concentrations inférieures à  $\text{Cl}^- = 10^{-3}$  M ne peuvent être cependant employées, la conductibilité des solutions devenant trop faible.

L'utilisation d'intervalles de température  $T_{\text{I}}, T_{\text{II}}$  nettement supérieurs à ceux usuellement utilisés (5 à 10°) permet une simplification des techniques expérimentales mettant ces manipulations à la portée des étudiants. Des forces électromotrices plus importantes peuvent être atteintes avec d'autres systèmes : 2 mV par degré avec le système ferrocyanure-ferricyanure (9).

La comparaison des coefficients de température obtenus pour ces piles et ceux donnés pour les meilleurs thermocouples commerciaux montre que les piles non isothermes peuvent être utilisées comme un moyen de mesure thermométrique très supérieur en sensibilité (plus de 10 fois) aux thermocouples métalliques. Cette application, non encore mise au point industriellement à notre connaissance, s'intègre parfaitement au type de formation que nous tentons de donner aux étudiants.



## Conclusion

L'étude des trois piles isothermes et des deux piles non isothermes fait l'objet d'une manipulation d'une journée ce qui permet une importante discussion théorique avec les étudiants, la partie expérimentale étant réalisée assez rapidement (3 h).

L'intérêt de cette série d'études réside dans le fait qu'elle permet à l'étudiant de prendre conscience d'un certain nombre de problèmes, tant pratiques, que théoriques dans la réalisation d'une chaîne électrochimique.

La mise en évidence de potentiels de jonction de l'ordre de plusieurs dizaines de millivolts lui montre que ceux-ci ne peuvent être négligés et qu'ils interviennent parfois pour près de la moitié de l'amplitude du phénomène observé.

L'impossibilité d'utiliser les équations de la thermodynamique classique dans la résolution mathématique des systèmes proposés, contrairement à son habitude, constitue à notre avis une étape impor-

tante dans la formation de l'étudiant en thermodynamique chimique. Il découvre, en effet, à travers les exemples que nous lui donnons, que quantité de systèmes chimiques (piles de déséquilibre, transport à travers les membranes, systèmes chimiques oscillants...) et la quasi totalité des phénomènes biologiques ne peuvent se décrire par les relations de la thermodynamique classique qui reste avant tout attachée à l'état d'équilibre. Le développement que prend actuellement la thermodynamique des processus irréversibles comme moyen d'investigation surtout en biologie, nous a semblé suffisamment important pour qu'elle soit abordée d'une manière pratique et simple au niveau d'un enseignement de travaux pratiques.

*Nous remercions M. Gaboriaud, Chargé du cours de thermodynamique chimique à l'E.N.S.C.P., pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à la réalisation de cette manipulation.*

## Bibliographie

- (1) R. G. Bates, *Determination of pH*, éd. Wiley, 1973, New York.
- (2) I. Prigogine, *Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles*, Desoer, Liège, 1947.
- (3) C. Treiner, J. F. Bocquet et M. Chemla, *J. Chim. Phys.*, 1973, **3**, 472.
- (4) P. Henderson, *Z. Phys. Chem.*, 1907, **59**, 118 et 1908, **63**, 325.

- (5) R. Gaboriaud, *J. Chim. Phys.*, 1975, **3**, 347.
- (6) B. E. Conway, *Electrochemical Data*, Elsevier, 1952, London.
- (7) J. Chanu, *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 390.
- (8) R. Gaboriaud et P. Letellier, *J. Chim. Phys.*, 1975, **3**, 357.
- (9) G. Milazzo, M. Sotto et C. Devillez, *Z. Phys. Chem.*, 1967, **54**, 1 et 1968, **62**, 47.

### Aperçu des travaux de Houdry sur le craquage catalytique

par **André Étienne**  
(Professeur au Conservatoire National  
des Arts et Métiers)



M. Eugène Houdry.

Il m'est très agréable de remercier M. Jean Bureau, Directeur honoraire des Recherches minérales de la Compagnie Saint-Gobain, d'avoir cédé à mon amicale pression pour présenter quelques souvenirs personnels sur les travaux concernant le craquage catalytique effectués sous la direction de Eugène Houdry dans sa station d'essais de Beauchamp.

Afin de bien situer l'importance des événements dont fut témoin M. Bureau lors de son stage d'ingénieur détaché de la Compagnie Saint-Gobain, qu'il me soit permis de retracer brièvement l'histoire du développement du craquage catalytique d'après les renseignements donnés dans deux conférences prononcées en 1956 devant les membres de l'Association des Techniciens du Pétrole, par M. A. Joseph, Directeur général de la Compagnie française des Procédés Houdry, et par E. Houdry, lui-même.

Je voudrais tout d'abord mettre l'accent sur le fait que Houdry, ancien élève de l'École primaire supérieure Turgot et ingénieur de l'École Nationale des Arts et Métiers

de Châlons-sur-Marne, n'était pas un chimiste mais un ingénieur-mécanicien. Son activité première, dans l'usine de son père, était celle d'un fabricant d'accessoires d'automobiles (ressorts, amortisseurs, etc...) et il ne pensa à transformer d'abord les lignites puis les produits pétroliers, par la chaleur, que pour utiliser les fours qui servaient à recuire les pièces métalliques trempées.

Connaissant l'importance des travaux de Paul Sabatier et de ses élèves sur la catalyse des réactions chimiques, il commença à s'intéresser à Beauchamp, de 1922 à 1930, à l'hydrogénolyse catalytique (au moyen du gaz d'éclairage et en présence de vapeur d'eau) des lignites et des goudrons de pyrolyse de ceux-ci, ce qui fournissait des essences de qualité moyenne.

Le craquage catalytique des produits lourds des pétroles (gas-oils, distillats, fuels) fut la suite des travaux précédents, à partir de 1927. Après de nombreux essais de chauffage de ces produits en présence de catalyseurs métalliques (nickel, cobalt, fer, etc...), déposés sur kaolin ou terre à foulon, qui s'avérèrent très actifs mais trop sensibles aux impuretés, Houdry constata que les supports seuls, sans métaux, étaient préférables.

Cette observation fut le début du développement du craquage catalytique dont les premiers essais furent effectués, en 1929, avec un catalyseur naturel, la terre de San Diego ( $\text{SiO}_2$  74 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13 %), fournie et activée par Pechelbronn. Des catalyseurs synthétiques furent ensuite véritablement mis au point, en 1930, par l'utilisation de diverses terres : un catalyseur type était constitué essentiellement par environ :  $\text{SiO}_2$  67 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  16 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2 %,  $\text{CaO}$  2 %,  $\text{MgO}$  4 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,5 %.

Des produits lourds (gas-oils, fuels, goudrons de distillation de lignites) furent traités dans des appareillages variés, puis finalement dans un système discontinu constitué essentiellement d'un vaporisateur à deux étages (tube vertical chauffé rempli à la partie supérieure de billes métalliques suivi d'un autre tube contenant des matières poreuses), d'une caisse cylindrique de catalyse servant de réacteur situé au-dessous du vaporisateur, d'une masse épurante (pour éliminer les produits sulfurés), d'une colonne de rectification (pour séparer les légers) et d'un dispositif de raffinage des légers (hydrogénation catalytique des oléfines sur nickel).

L'alimentation en réactif à craquer mélangé



à la vapeur d'eau avait lieu à la partie supérieure du vaporiseur puis les vapeurs étaient transformées sur le catalyseur pour donner des produits volatils dont les impuretés sulfurées étaient éliminées par la masse épurante. Les produits légers séparés par rectification étaient raffinés par hydrogénation catalytique au moyen d'un gaz riche en hydrogène. La durée de fonctionnement du catalyseur était de 8 heures. Il fallait ensuite procéder à sa régénération par insufflage d'air destiné à brûler les particules de carbone déposées sur la masse de contact.

Les essences obtenues par le procédé Houdry mentionné ci-dessus contenaient des isoparaffines qui leur conféraient des propriétés antidétonnantes, se traduisant par l'absence de cliquetis des moteurs à fort taux de compression des avions.

Cependant, la réalisation industrielle, en France, des procédés Houdry, n'était guère possible, vers les années trente, en raison des investissements exigés qui dépassaient les possibilités financières des firmes pétrolières françaises de l'époque dont le nombre de raffineries était très limité.

Aussi Houdry s'expatria-t-il aux États-Unis, pour y faire connaître son procédé. Ce fut au début novembre 1930 qu'il en fit la démonstration, avec les appareils et les modes opératoires de Beauchamp, devant les techniciens de la Vacuum. En mai 1931, une usine construite par cette firme sous la direction de Houdry, produisait 10 t/j d'essence.

Après ce résultat encourageant, la Houdry Process Corporation (H.P.C.) fut fondée (juillet 1931) pour l'exploitation des procédés de craquage catalytique des produits pétroliers, au moment même où la Vacuum s'unissait à la Standard of New York (31 juillet 1931) pour former la Socony Vacuum. Cette dernière société fit procéder au démarrage, fin 1936, à Paulsboro, d'une usine de production, à partir de gas-oil, de 2 000 barils/jour d'essence à 100 d'indice d'octane.

Toutefois, la véritable première grande unité industrielle de craquage catalytique Houdry fut mise en route, par la Sun Oil, à Marcus Hook, en avril 1937, pour la production de 15 000 barils/jour d'essence à partir de fuel.

La fabrication de carburant à haut indice d'octane pour l'aviation s'accéléra ensuite aux États-Unis, à partir de 1938, puis pendant la période de guerre 1939-1945.

Il faut insister sur le fait que c'est grâce au craquage Houdry que les États-Unis purent fournir à l'aviation britannique, le carburant nécessaire aux appareils qui défendaient la Grande-Bretagne contre les attaques de l'aviation allemande au cours de la bataille d'Angleterre, de 1940-1941. Quand les États-Unis entrèrent en guerre, en décembre 1941, il existait 40 usines en exploitation du procédé Houdry et leur nombre fut porté ensuite à 59, de telle sorte que l'essence d'aviation utilisée par les Alliés pendant les deux premières années de la guerre était obtenue à 75 % par les installations Houdry.

A l'heure actuelle, ces procédés ont cédé la place à ceux qui utilisent le platine comme catalyseur (Platforming) pour la production d'essences à haut octane, riches en aromatiques.

Pour en terminer avec l'importance des travaux de Houdry dans le domaine de la pétrochimie, rappelons encore que c'est au laboratoire de Beauchamp qu'il fut observé que les fractions C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> des gaz de craquage, traitées par l'acide sulfurique,

donnent des essences à indice d'octane élevé; l'alkylation des isoparaffines par les oléfines en hydrocarbures ramifiés était ainsi découverte.

Enfin, c'est la Houdry Process Corporation qui mit au point, dès septembre 1942, la préparation du butadiène à partir des butanes fournissant ainsi une matière première indispensable à la fabrication des caoutchoucs synthétiques. C'est ainsi que, pour la fabrication des pneumatiques aux États-Unis, comme auparavant en Allemagne, le Buna S ou G.R.S. remplaça le caoutchouc naturel dont les approvisionnements cessèrent au moment de l'invasion de l'Asie du Sud-Est par les troupes japonaises.

Il n'est pas exagéré de dire que les procédés Houdry ont eu, pour les Alliés lors de la dernière guerre, une importance économique comparable à celle qu'avait eu le procédé Haber-Bosch de synthèse de l'ammoniac pour l'Allemagne, pendant la première guerre mondiale.

Houdry a été, dans la première moitié de ce siècle, un véritable pionnier de la chimie industrielle et du génie chimique. N'ayant pas reçu à l'École une formation de chimiste mais de mécanicien, il dut s'assurer le concours de personnes compétentes dans les domaines variés de la chimie. La mise au point des procédés qui portent son nom se fit donc par la collaboration de deux catégories de spécialistes, comme c'était l'habitude en Europe avant que ne se constitue, après la guerre, le corps des Ingénieurs du Génie chimique.

## Notes sur les premiers essais de craquage catalytique par le procédé Houdry

### Souvenirs de Jean Bureau Ingénieur ENSIC, Docteur ès sciences physiques.

Lorsque vers 1930, la circulation automobile commença à s'intensifier, certains points névralgiques de la région parisienne devinrent rapidement connus de tout le monde.

Ainsi en fut-il du carrefour appelé la Patte d'Oie d'Herblay, situé sur la nationale 14 reliant Paris à Rouen, par Pontoise.

Parmi les conducteurs qui commençaient à pester contre la route et ses embouteillages, bien peu d'entre eux s'attardaient à penser que la Patte d'Oie d'Herblay pouvait devenir, pour une autre raison, un lieu plus célèbre encore. Ensermée par la commune de Montigny au sud et celle de Beauchamp au nord, elle recelait l'usine qui contribuerait à leur ravitaillement quasi continu en essence. Car c'est de cette usine que devait sortir le procédé de craquage catalytique, que Houdry mettait patiemment au point. Chaussée Jules-César, à Beauchamp, sur la droite de l'avenue qui menait à des bosquets champêtres, se trouvait une ancienne propriété qui n'était séparée de l'avenue que par une haie basse. Au milieu d'une vaste pelouse, se dressait une maison de maîtres.

Dans la partie est du terrain, s'élevaient quelques bâtiments en dur; plus rapproché de l'avenue, on voyait un gazomètre télescopique, où était stocké le gaz mixte air et eau, capable d'alimenter des fours. Plus tard,

un Laboratoire, bâtiment en briques rouges, était venu compléter le décor.

Très tôt, la carte Michelin à grande échelle des environs de Paris mentionnait le gazomètre, avec les mêmes symboles que ceux qui indiquaient déjà les gazomètres du Gaz de France de Saint-Denis.

Dans cette propriété, Houdry avait installé sa petite fabrique de ressorts et lames. Ingénieur des Arts et Métiers, il avait traditionnellement travaillé le fer, se bornant à découper les larges bandes d'acier en longueurs convenables, pour qu'elles donnent les ressorts à lames alors utilisés sur les voitures et les wagons. Houdry, avec son personnel, avait donc acquis de bonne heure la maîtrise de la régulation de la température des fours. Son esprit dynamique, son souci de développer son affaire l'avaient amené à se poser la question: « Que pourrais-je bien faire chauffer qui soit autre chose que des fers plats? »

La réponse lui vint par ses relations avec l'Automobile-Club de France.

C'était l'époque où le gouvernement français avait décidé d'avoir une politique d'importation de pétrole brut, en provenance du Moyen-Orient et de favoriser la création d'une industrie française de raffinage du pétrole. La Compagnie de Saint-Gobain, où j'étais entré en 1926, ne pouvait que s'intéresser à ces projets. Non pas que son expérience, faite surtout de la fabrication du verre et des produits chimiques lourds, l'autorisât à se lancer dans l'industrie du pétrole, mais elle pensait bien vendre un peu d'acide sulfurique et de soude, exigés l'un et l'autre par le traitement chimique des essences et des huiles. Affecté d'abord au Laboratoire Central, où je suivais le stage réglementaire de chimie analytique, je passai ensuite au Laboratoire de Recherches, dirigé à l'époque par le Docteur André-Adrien Sanfourche.

Nous traitions, soit des questions de chimie pure, soit de chimie appliquée à nos industries. Souvent, les services techniques nous demandaient de les aider dans les questions issues des propositions de certains inventeurs en quête de capitaux pour poursuivre leurs travaux.

C'est ainsi que Houdry entra en relation avec la Compagnie de Saint-Gobain. Cette Société projetait à cette époque d'associer une de ses filiales: la Compagnie de Produits chimiques et Raffineries de Berre, à la Shell française (Pétroles Jupiter). Avoir les connaissances de spécialistes étrangers et apporter une technique nouvelle dans l'association, apparaissaient comme des éléments très favorables à la réussite du projet. Cependant, les premiers contacts avaient été marqués par de sérieuses déconvenues.

Saint-Gobain avait commencé par construire sur son terrain de Berre, avec l'aide d'une entreprise de génie civil, un bâtiment en « dur » sachant que les installations allemandes étaient à l'échelle du colossal, mais ignorant la dimension du gigantisme américain qui construisait ses raffineries en plein air avec, aux endroits délicats, des parapluiers. La dite société de génie civil commença par construire des structures qui ne pouvaient supporter des colonnes de distillation de quarante-cinq mètres de haut et pesant plusieurs centaines de tonnes. Il fallut tout raser et passer l'opération par profits et pertes ce qui, à l'époque, fut considéré comme un exploit financier remarquable, même pour de riches investisseurs.

En outre, au début de ses tentatives, Houdry était secondé par un chimiste qui, au cours

des opérations contrôlées menées à Beauchamp, avait déclaré, devant la baisse évidente de rendement de l'installation, qu'il devait arrêter les opérations et laver les catalyseurs à l'essence! Ce fut un tollé général et la mise en suspicion du procédé ainsi entaché de possibilité de fraude. Car, comment distinguer l'essence produite par le cracking de celle imprégnant le catalyseur lavé? Il en résulta une brouille définitive entre les deux hommes et on ne parla plus du procédé Houdry jusqu'en 1928.

Houdry avait trouvé des supporteurs à l'Automobile-Club et il revint cette année-là à l'assaut de Saint-Gobain. Cette fois, se trouvaient réunis, sous l'autorité de M. Lebel, ingénieur en chef des Glaceries, un petit groupe composé de : M. Dupeyroux, ingénieur des Arts et Manufactures, affecté aux Glaceries, M. Ducros, chimiste au Laboratoire des Glaceries et moi-même, du Laboratoire des Produits chimiques.

Nous débarquions à Beauchamp, après avoir pris un train de banlieue à la gare du Nord. Nous trouvâmes aisément l'usine de ressorts et nous fîmes successivement la connaissance des personnages de l'équipe Houdry avec lesquels nous étions appelés à collaborer pendant une semaine. Notre rôle se bornait, évidemment, à contrôler les résultats chiffrés par le groupe inventeur et à certifier leur authenticité.

Houdry était entouré par M. René Le Grain, administrateur de la Société, M. Lafond, ingénieur des Mines, directeur technique de la Société, membre de l'Office des Combustibles liquides, M. Joseph, ancien élève de l'X, chargé de la documentation et des brevets, et M. Dinoire, ingénieur des Arts et Manufactures, responsable de l'installation de Saint-Paulet dans le Gard, dans laquelle Houdry avait, sans attendre, transposé ses résultats aux produits de distillation du lignite local, M. Massol, contremaître dévoué corps et âme à ses patrons, M. Petroff, chimiste du laboratoire, qui comportait en outre M. Samy Kleinert, ingénieur-chimiste, docteur de l'Université de Nancy, que j'avais rencontré chez notre maître commun, le professeur Vavon, spécialiste de l'hydrogénation catalytique au noir de platine et un aide-chimiste, rompu aux analyses des gaz à l'appareil d'Orsat.

En outre, un régisseur s'occupait des chambres et des repas, la guerre de 1914-1918 ayant lancé la mode des « popotes ». En somme, après avoir reçu une chambre dans la maison des maîtres, nous étions logés et nourris pour demeurer sur place et assurer 24 heures par jour, par postes de 8 heures, une surveillance de procédé en tandem avec le personnel Houdry. J'ajoute qu'aussi bien M. Houdry que M. Le Grain participaient en personne aux postes de nuit, ce qui était l'occasion d'échanges fructueux.

M. Le Grain était le petit-fils de Gustave Eiffel, le constructeur de la Tour et du viaduc de Garabit; il possédait sur son grand-père une série d'anecdotes fort amusantes; cela aidait à passer le temps, que ponctuait régulièrement un signal donné par le contremaître Massol, indiquant qu'il fallait faire la tournée des cannes pyrométriques des fours et prélever aux condenseurs après les catalyseurs les liquides sur lesquels surnageait l'essence, que l'on séparait de produits plus lourds, dans une ampoule à décanter. Aussi bien Le Grain que Houdry maniaient avec adresse l'ampoule à décanter; par contre, ils étaient plus timides pour effectuer la distillation « topping » de l'essence. C'est, en effet, uniquement en se servant de la distillation « topping »

qu'Houdry a poussé la réalisation de son procédé.

Il avait repéré, par distillation « topping » d'un bidon d'essence tourisme acheté au garagiste du coin, qu'elle présentait des caractéristiques telles que : 1/3 passe avant 60°, 3/4 avant 100°, 95 % à 175°, avec un point sec à 180° et un résidu égal au plus à 1 %, restant liquide à 180°. Houdry pensait que par un séjour prolongé sur ses catalyseurs, il forçait des molécules plus légères à se former et il faisait le geste d'obliger celles-ci à passer comme au travers d'une presse à vis.

Il n'était question, ni de produire des radicaux libres, ni des réarrangements moléculaires et j'étais heureux de retrouver une application des théories admises dans le cours de chimie industrielle que le Professeur Travers nous faisait à l'École de Chimie de Nancy, renouvelant ainsi les « Leçons sur le Carbone » de Le Chatelier, puisqu'il abordait à l'époque (1924) l'hydrogénation de la houille de Bergius et la synthèse d'hydrocarbures par le procédé Fischer-Tropsch.

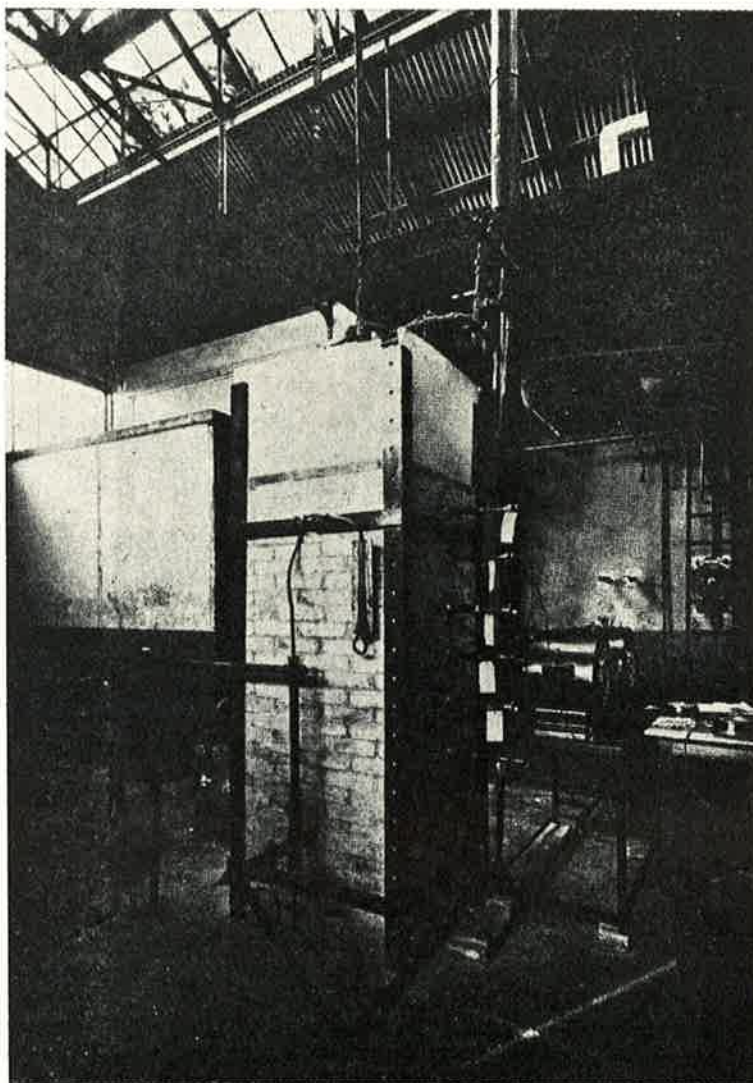
Bien sûr, le laboratoire aurait pu caractériser des produits par d'autres déterminations; mais c'était trop long et trop laborieux pour le tempérament « fonceur » de Houdry.

Après un premier repas pris en commun et au cours duquel des sympathies se firent

jour, les deux équipes firent le tour de l'installation de démonstration.

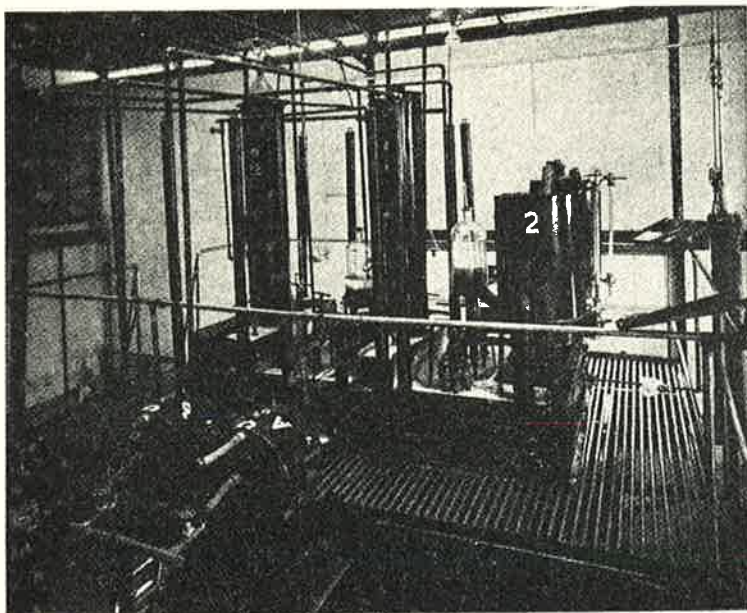
Au sommet d'un massif à section carrée de deux mètres de hauteur, chauffé par des brûleurs à gaz réglés à la main vers 500° (température donnée par des cannes pyrométriques), deux récipients renversés étaient disposés et, après équilibrage des pressions par manœuvre de robinets ad hoc, on laissait s'écouler, par un dispositif rappelant le goutte à goutte chirurgical, d'une part le fuel, d'autre part l'eau. La manœuvre était confiée à un ouvrier polonais consciencieux et physiquement résistant; je l'ai vu tenir son poste 24 heures de suite, au mépris des réglementations du travail et se contenter de fumer des cigarettes de temps en temps. Le mélange eau et fuel tombait sur un empilement de billes d'acier provenant de roulements récupérés sur de vieilles voitures. Cet empilement servait de volant thermique qui volatilisait le mélange eau plus fuel et l'entraînait plus loin, sur des empilements de catalyse, ménagés dans les alvéoles chauffées par la combustion des brûleurs réglés à la main.

L'aspect du catalyseur était surprenant. Qu'on imagine une pâte de feldspath pastillée à la dimension de comprimés d'aspirine et activée par des sels de cobalt et de nickel, vraisemblablement des nitrates, et ne présentant à l'œil aucune porosité.



Installation de cracking de 20 litres à Beauchamp (Val d'Oise).





Installation de cracking de 200 litres/heure à Beauchamp (Val d'Oise).

Évidemment, on ne possédait pas encore même une version banalisée et simplifiée de l'appareil de Brunhauer, Emmett, Taylor pour la détermination des surfaces spécifiques et, s'il y avait dépôt de carbone et enrobage, le catalyseur rustique perdait rapidement son activité, à supposer qu'il en ait jamais eu une. Après passage sur plusieurs couches de catalyseur dont les températures demeuraient secrètes et toujours par un réglage manuel des opérateurs, les vapeurs étaient condensées. Il apparaissait, au moins prévenu des observateurs, d'évidentes disproportions entre le volume de fuel traité et l'encombrement des catalyseurs, la coloration rose-violette des eaux condensées indiquant le départ des sels de cobalt. Je n'ai, évidemment, pas pu contrôler si la production de métaux carbonyles n'appauvrisait pas, peu à peu, le catalyseur de ses métaux actifs!

Les gaz non condensés passaient sur du charbon actif pour être desessenciés; le gaz résiduel était renvoyé au gazomètre réservoir de chauffage. Il passait auparavant dans un compteur qui pouvait être utilisé, soit comme compteur volumétrique totalisateur, soit comme débitmètre instantané, par observation de la rotation d'une aiguille pendant un temps précis. Houdry faisait de temps à autre une mesure de densité du gaz, par comparaison des temps nécessaires à l'écoulement de volumes égaux de gaz et d'air à travers un orifice en paroi mince.

Le désessenciement du charbon actif se faisait par passage d'un courant de vapeur vive et condensation, en fin d'expérience, laquelle durait plusieurs jours, pour traiter cinquante litres de fuel du Vénézuéla. De toute évidence, on faisait des légers, mais le fuel initial contenant du soufre, l'essence empestait les mercaptans, dont l'odeur (mélange effrayant d'odeur de vieux fromage et de cadavérine) s'attachait à la peau et aux vêtements! Malgré la durée de passage sur le catalyseur, elle contenait encore une quantité importante de paraffines que l'on mettait aisément en évidence en plongeant l'essence en milieu frigorifique.

Nous n'avions pas le temps d'étudier toutes les propriétés du carburant, mais un incident de manipulation m'avait averti de la teneur

élevée de l'essence de Houdry en oléfines et en cyclodiéniques. N'ayant aucune idée de la teneur élevée, fier des fraîches connaissances puisées dans le manuel de Villavecchia, j'ai voulu faire un dosage des non saturés par réaction sur l'acide sulfurique concentré. Malheur! Il y avait près de 50% de non saturés! Aussi, après avoir ajouté, avec précaution, l'acide dans une éprouvette graduée munie d'un bouchon émeri conique et replacé le bouchon, j'ai agité l'éprouvette en oubliant de refroidir sous un violent courant d'eau froide.

L'échauffement fut si brutal que l'essence entra en ébullition; la pression souleva le bouchon qui pulvérisait une nappe conique d'essence et d'acide! Je me sentis arrosé par ce pulvérisateur improvisé, les yeux, heureusement protégés par les lunettes que je porte en permanence. J'en étais quitte pour me laver à grande eau, et neutraliser les brûlures du visage par une pommade calmante, et pour changer de chemise et de combinaison de travail, trouées par l'acide.

J'eus un beau succès lorsque j'arrivai à la salle à manger pour le repas de midi; mon visage, enduit de pommade blanche, me faisait ressembler à un Pierrot.

Pourtant, autre chose m'attirait dans l'enceinte de l'usine. Par une belle nuit de septembre, profitant de la pause de deux heures du matin, heure à laquelle il faut lutter contre le sommeil, je fus attiré par un bruit intense qui guidait mes pas. J'étais arrivé près des fours de recuit construits à l'air libre. Attirés par la chaleur des fours, des dizaines de grillons jouaient une partition compliquée dans les notes élevées, tandis que le gardien, allongé à même le sol, ponctuait la musique par de sonores ronflements. J'entendais, sans le vouloir, un concerto pour petites flûtes et timbales!

Originaire du Val de Loire, où les grillons sont appelés « guerlets », je me remémorais la maison de mes grands-parents, dans l'âtre de laquelle était venu loger un grillon. Ma grand-mère, un peu superstitieuse, m'empêchait de le déloger, car le grillon apporte le bonheur au foyer où il se loge. Il vient parler, pendant les soirées d'hiver, du souvenir des Anciens. Lorsque le maître

de la maison meurt, le grillon du foyer quitte la maison de lui-même. Après avoir entendu un tel concert, j'étais rassuré sur le sort du procédé Houdry!

Hélas! Le lendemain du jour où nous avons terminé de traiter le fuel du Vénézuéla, nous nous sommes réunis pour faire le bilan des opérations. Malgré les augures favorables des « guerlets », le procédé Houdry laissait sans réponse de telles questions d'ordres technique et économique, que nous arrivions à conclure au rejet temporaire du projet, d'autant que Saint-Gobain avait envie de traiter immédiatement l'huile de schiste en provenance de Las-Rozas, gisement que la Société possédait, en propre, en Espagne. Je ne sais pas ce qui serait advenu si, au lieu de traiter un fuel sulfureux, Houdry avait utilisé un fuel sans soufre, comme celui provenant de Grosny, en Russie. En tous cas, il avait joué la difficulté et redressé la réputation de son procédé.

Une des plaisanteries favorites du groupe Houdry consistait à nous aborder avec la question : « Avez-vous trouvé la conduite d'essence qui arrive aux catalyseurs? » Bien sûr, cette conduite n'existait pas; l'apport clandestin d'essence se serait traduit par une brusque augmentation du rendement. Par contre, dès la huitième heure de marche, le catalyseur faiblissait. D'après Petroff, cela provenait de la fragilité mécanique du support de catalyseur; la manipulation de catalyseur ou son échauffement excessif dans les premiers essais de régénération *in situ*, par combustion du carbone dans l'air, provoquaient la formation de fines qui, ajoutées au carbone de cracking, et agglomérées par les paraffines, conduisaient à des concrétions et à l'absence de perméabilité des masses catalytiques aux gaz et aux vapeurs, d'où l'intérêt de suivre le débit des incondensables de queue!

Devant la décision d'ajourner son engagement par la Société de Saint-Gobain, Houdry ne se découragea pas. Il demanda à son laboratoire de perfectionner son catalyseur, promettant une augmentation à son personnel, proportionnelle au nombre de points d'augmentation de rendement. Son caractère dynamique et objectif devait bien s'accommoder d'un pragmatisme à l'américaine. Pendant plusieurs années, je n'entendis plus parler de cracking jusqu'à un jour de 1937, où je fus appelé chez M. Marcassin, directeur général de P.C.R.B.; il me proposa de retourner à Beauchamp, en compagnie de son collaborateur Jean-Paul Masson. Nous retrouvâmes Houdry et Le Grain pour participer à une nouvelle série d'expériences déjà faites avec des sociétés allemandes et hollandaises qu'ils avaient déjà contactées.

La première chose que nous montrèrent les inventeurs fut un tonneau rempli de catalyseur vierge. J'en pris délicatement un fragment, le brisai entre mes doigts et rejetai ostensiblement les fragments dans le tonneau; j'avais compris, aux regards convergents de mes interlocuteurs, qu'ils attachaient un grand prix à ce que je n'emporte pas de fragments; c'était d'ailleurs inutile. Si Houdry avait travaillé son support de catalyseur de cracking, nous avions, de notre côté, expérimenté pour des besoins de catalyse, des supports à base de terres d'infusoirs et leur malaxage, en vue de leur extrusion en macaronis poreux caractéristiques.

Cette fois, les eaux qui s'écoulaient du condenseur n'étaient plus colorées par le cobalt et le nickel, à supposer que ces

métaux aient été encore employés comme catalyseurs; progrès essentiel, le catalyseur se laissait régénérer par un courant d'air chaud. Bien sûr, l'essence avait encore son odeur épouvantable de mercaptan, puisque le fuel utilisé contenait du soufre. Mais, au contact des Américains, Houdry avait acquis des connaissances sur le raffinage chimique des carburants et se montrait plein d'espoir.

Cet espoir ne fut pas déçu puisque plus tard les installations de P.C.R.B. comportaient un cracking Houdry, dont le montage, commencé en 1939, fut arrêté en 1940 en raison de l'invasion. Il a fonctionné jusque vers 1950, date à laquelle lui fut substitué un « platforming » donnant à meilleur compte, une essence de meilleure qualité. Néanmoins, il est admis que le procédé d'Houdry a permis d'augmenter, aux U.S.A., la quantité de carburant nécessaire aux forteresses volantes, ce qui a été un magnifique résultat.

Je n'ai jamais revu M. Houdry, revenu en France en 1939, sur invitation de M. de Monzie, ministre des Travaux publics

et qui partageait les craintes du gouvernement, devant les menaces hitlériennes. Je ne suis jamais revenu en pèlerinage à Beauchamp; ces sortes de visites à des lieux où, avec des camarades, on s'est donné corps et âme à son travail, m'ont toujours rempli de mélancolie et de tristesse. J'ai trop l'impression de revenir sur un champ de bataille, où l'on cherche des détails et où les yeux s'efforcent de lire sur les croix de bois alignées, dans le cimetière militaire voisin, les noms de ceux qui ne sont pas revenus. Ce fut le sort de Kleinert, arrêté par les Allemands et mort en déportation.

Par contre, j'ai eu l'occasion de revoir M. Le Grain après la Libération. J'étais convié à un déjeuner organisé par M. Aycober, alors Directeur-général-adjoint de la Compagnie de Saint-Gobain. Le hasard m'avait placé à la droite de M. Le Grain et j'ai eu la surprise de constater qu'en 1939-1940, nous avions eu l'occasion de servir le même patron : le général Giraud, lui, comme officier dans les divisions légères mécanisées, et moi, comme inspecteur des

munitions à la septième armée. M. Le Grain avait effectué ce raid fantastique qui, parti du nord de la France, avait traversé la Belgique, pénétré en Hollande, puis s'était rabattu dans le dos des divisions allemandes, jusqu'à son retour en France. Il était encore tout ému à l'évocation de ce mémorable périple; certainement M. Le Grain avait à raconter à ses petits-enfants d'autres choses que les anecdotes sur leur aïeul Gustave Eiffel!

Et, pour conclure, je voudrais souligner les qualités qui ont fait le succès de Houdry et de nombreux pionniers et qui se résument en trois mots : savoir, pouvoir et vouloir. C'est la volonté de persévérer qui a permis à Martin de sortir la fabrication d'acier par décarburation de la fonte, à G. Claude de produire de l'air liquide, à Pilkington de faire de la glace plane par étirage du verre, sur la surface d'un bain d'étain fondu, à Frejacques de réaliser la préparation industrielle régulière de l'urée.

Le laboratoire et l'atelier exigent de la persévérance et j'ajouterai : « le Génie chimique aussi ! »

## Les livres

### Analyses des livres reçus

*La stéréochimie organique,*  
par Henri Kagan,  
publié par les Presses Universitaires de France, Paris,  
1975; 215 p.

Ce livre, comme son titre l'indique, est consacré à la stéréochimie organique, stéréochimie qui a eu un rôle historiquement important dans le développement de la chimie. Pour aborder progressivement un tel sujet, l'auteur rappelle dans le premier chapitre les bases de la liaison chimique et ses relations avec la stéréochimie. En effet, orbitales, distances interatomiques, angles de valence sont autant de paramètres de base, qui imposent dans une large mesure leur géométrie à l'édifice moléculaire. Le chapitre suivant consacré à la représentation sur le papier des molécules examine tout d'abord trois types de modèles moléculaires, actuellement disponibles, en soulignant les avantages et les inconvénients de chacun puis illustre l'intérêt de ces modèles moléculaires par la résolution de quelques problèmes stéréochimiques; enfin, les différents modes de représentation (perspective, projection de Newman, projection de Fischer...) sont envisagés. L'analyse conformationnelle, traitée dans le chapitre III, permet d'analyser les structures moléculaires quand il y a des possibilités de rotation autour de certaines liaisons. La forme de la molécule est alors susceptible de varier considérablement; certaines des conformations étant beaucoup plus stables que d'autres, la réactivité chimique est reliée dans bien des cas à la conformation moléculaire.

Les différents types de stéréoisoméries sont ensuite passés en revue. Le dernier chapitre expose la stéréochimie dynamique, c'est-à-dire tout ce qui concerne la réactivité des molécules.

Cet ouvrage bien présenté, d'une lecture aisée, devrait permettre à tout lecteur de se familiariser avec les principaux aspects de la stéréochimie organique moderne, dont certains intéressent aussi bien le chimiste que le biochimiste ou l'ingénieur.

M. Tardy.

*Organophosphorus stereochemistry, Part I: Origins and P (III and IV) Compounds. Part II: P (V) Compounds,*  
par William E. Mc Ewen et K. Darrell Berlin,  
publié par John Wiley, Chichester, 1975; Part I: 319 p.,  
£ 15,20; Part II: 387 p., £ 16,20.

Cette collection (Benchmark papers in chemistry) se donne pour but de publier intégralement, et sous leur forme originale, les articles marquants relatifs à un sujet précis de la chimie organique ou inorganique.

Le présent ouvrage traite de la stéréochimie des composés du phosphore tri, tétra et pentacoordiné.

Le volume I concerne la stéréochimie du phosphore (III) et (IV). Après un rappel historique du problème de la stéréochimie dans les réactions des composés organophosphorés (12 articles), les auteurs abordent immédiatement dans la 2<sup>e</sup> partie le concept de *pseudo-rotation* (6 articles) en reproduisant notamment l'article de R. S. Berry, article toujours cité, mais peu lu et qui est le fondement théorique de la notion de flexibilité moléculaire.



Les troisième et quatrième parties de ce premier volume concernent successivement la stéréochimie des composés du phosphore (III) (13 articles), puis celle des sels de phosphonium et des oxydes de phosphine (16 articles).

Le volume II comprend trois parties : la première est la reproduction de l'article de M. Schlosser, paru dans Topics in stereochemistry, sur la réaction de Wittig ; la deuxième partie (11 articles) concerne les réactions affectant les groupes phosphoryle et thiophosphoryle. Enfin, la dernière partie traite de la stéréochimie des phosphoranes (15 articles).

La question de l'utilité d'un tel ouvrage reste posée. Les articles reproduits sont connus des spécialistes et ceux-ci jugeront, parfois avec raison, que le choix est incomplet (ce qui est excusable), mais est aussi souvent arbitraire (ce qui est moins excusable).

Cependant, si dans ces deux volumes, certains articles auraient pu être omis selon nous, nous devons rendre acte que les principaux auteurs ont leurs articles clefs relatifs à la stéréochimie du phosphore qui sont reproduits ici.

Par contre, et il semble que cela soit le but recherché par les éditeurs de cette collection, le néophyte trouvera un élément solide pour aborder, à partir de connaissances générales, des domaines aux frontières actuelles de la recherche. Mais, dans cette optique, si cet ouvrage est nécessaire, il n'est pas suffisant en lui-même, car il ne présente pas une synthèse claire des problèmes. Notamment, la pentacoordination est abordée d'une manière qui peut paraître confuse aux non initiés, en séparant arbitrairement le concept de pseudo-rotation dans les molécules pentacoordinées du problème de la stéréochimie des phosphoranes.

D. Bernard.

### **The identification of functional groups in organophosphorus compounds,**

par L. C. Thomas,

publié par Academic Press, Londres, 1974 ; 121 p. ; £ 3,80.

Ce 7<sup>e</sup> titre de la série *The analysis of organic materials* traite de la caractérisation et de l'identification des groupes fonctionnels dans la chimie des composés organophosphorés.

L'utilisation accrue de ces composés, notamment comme pesticides, a entraîné un développement des méthodes analytiques ; leur grande toxicité nécessite en effet de pouvoir mettre en évidence la présence de traces tant au stade de leur fabrication que lors de l'étude de leur dégradation dans la nature.

Ce livre a pour but d'exposer les différentes méthodes disponibles pour identifier un groupe fonctionnel contenant un atome de phosphore. Après une introduction générale du problème et un rappel de nomenclature dans le chapitre 1, le chapitre 2 est consacré à l'exposé de diverses méthodes proposées (I.R., R.M.N., chromatographie, ...). Les chapitres suivants (3 à 10) traitent successivement des composés dans lesquels le phosphore est lié (par une liaison simple ou double) successivement avec un oxygène, un carbone, un azote, un hydrogène (ou un deutérium), un halogène, un autre phosphore, un soufre, un sélénium.

Le chapitre 11 traite des phosphoniums ; tandis que le chapitre 12 concerne diverses liaisons phosphore-métal ou phosphore-métalloïde. Cet ouvrage s'adresse donc avant tout aux chimistes qui travaillent avec des composés comportant un ou plusieurs atomes de phosphore ; ils y trouveront rassemblés les éléments leur permettant une identification rapide des motifs phosphorés.

D. Bernard.

### **The infrared spectra of complex molecules, Vol. 1, 3<sup>e</sup> édition,**

par L. J. Bellamy,

publié par Chapman and Hall, Londres, 1975 ; 433 p. ; £ 8,00.

Cette nouvelle édition de l'ouvrage de L. J. Bellamy actualise les connaissances acquises depuis 1958 dans le domaine de la spectro-métrie infra-rouge. Si, depuis cette date, les données de base ont peu changé, par contre leur volume s'est accru, ce qui a nécessité, dans le présent ouvrage, de limiter le développement de certains sujets classiques pour permettre d'exposer des sujets d'actualité.

De plus, peu de groupes fonctionnels intéressants sont apparus ces dernières années dans le domaine de l'I.R. Les derniers développements de cette technique s'opèrent plutôt vers des applications en tant que méthode d'étude de problèmes structuraux et chimiques. Notamment, l'influence des effets stériques ou électroniques sur les déplacements des bandes d'absorption renseigne sur la géométrie moléculaire (rotamères, angles de liaisons, etc.).

Aussi, cette troisième édition est publiée en deux tomes. Ce premier

volume correspond aux connaissances de base nécessaires en infra-rouge, tandis que le deuxième volume, à venir (*Advances in infrared Group frequencies*) concerne plus spécifiquement l'application de l'I.R. aux problèmes structuraux.

D. Bernard.

### **Introduction to infrared and Raman spectroscopy, 2<sup>e</sup> édition,**

par N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley,

publié par Academic Press, New York, London, 1975 ; 523 p.

Le nom de N. B. Colthup est attaché au premier tableau de corrélation entre les vibrations des molécules et leur structure, paru il y a trente ans dans le Journal américain d'Optique. Si, par la suite, les ouvrages d'autres savants se sont imposés dans ce domaine, la première édition du livre de N. B. Colthup a toujours été considérée comme l'un des grands classiques. Aujourd'hui, la spectrographie infrarouge a atteint un degré de perfection qui se retourne en quelque sorte contre elle car on ne voit pas bien comment des progrès fondamentaux pourraient encore avoir lieu. Par ailleurs, elle n'est plus, comme il y a vingt ans, la seule méthode rapide et pratique d'étude des structures des molécules : la R.M.N. et spectroscopie de masse ont pris une place prédominante. Il n'en reste pas moins que la spectrographie infrarouge reste une des grandes méthodes d'étude des structures moléculaires.

Les progrès, tant dans la théorie que dans l'instrumentation, nécessitaient une seconde édition de cet ouvrage fondamental. Le plan général de la première édition a été conservé mais de très nombreux chapitres ont été refondus et développés. L'ensemble des spectrographies Raman et infrarouge sont traitées en insistant sur les corrélations vibrations-structures.

Le chapitre sur les spectres de vibration et de rotation est présenté d'une manière moderne, en tenant compte des résultats de la mécanique quantique mais sans calculs développés et en conservant les analogies mécaniques qui facilitent la compréhension.

Le chapitre sur l'instrumentation introduit les nouveautés techniques très importantes : les lasers comme sources Raman, l'application des transformées de Fourier en spectroscopie, les nouveaux matériaux optiques, etc...

La plus grande partie de l'ouvrage est consacrée à l'étude détaillée des corrélations entre vibrations et structure. La nature vibrationnelle des absorptions est expliquée et développée. A côté d'un niveau théorique à la limite supérieure de ce que peuvent absorber les chimistes, on trouvera de nombreux et excellents exemples de spectres. Après les études des vibrations par familles chimiques, un chapitre rassemble les corrélations par régions spectrales et le dernier chapitre concerne l'analyse théorique des vibrations moléculaires.

En conclusion, il s'agit d'un livre fondamental sur les spectrographies infrarouge et Raman qui s'adresse bien qu'il soit d'un niveau théorique élevé à de nombreux chimistes du niveau Ingénieur.

M. Durand.

### **Advances in inorganic chemistry and radiochemistry, Vol. 16,**

par H. J. Emeleus et A. G. Sharpe,

publié par Academic Press, New York, 1974 ; 375 p. ; \$ 24,50.

Placé en majorité sous le signe du fluor, ce nouveau volume des *Advances in inorganic chemistry and radiochemistry* conserve le caractère éclectique des précédents, en ce qui concerne tant les sujets que les auteurs, comme on pourra en juger :

*Chimie des composés bis (trifluorométhyl) aminés*, par H. G. Ang et Y. C. Syn (Univ. Singapour, 64 p.) : préparation, propriétés physiques, chimiques et spectroscopiques (I.R., R.M.N., R.P.E.), des composés contenant les groupements fonctionnels —  $\text{HgN}(\text{CF}_3)_2$ , —  $\text{NHAl}(\text{CF}_3)_2$ , —  $\text{N}(\text{CF}_3)_2$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$  et ses dérivés ;

*Spectroscopie de photoélectrons en U.V. des molécules minérales*, par R. L. Dekock (Univ. américaine, Beyrouth) et D. R. Lloyd (Univ. Birmingham, 43 p.). Divers articles de revues ou ouvrages, dont celui de Turner, fournissant un panorama des applications de la P.E.S., les auteurs s'attachent à en présenter les principaux aspects, les premiers résultats et les perspectives d'utilisation en chimie minérale ;

*Peroxydes fluorés*, par R. A. De Marco et J. M. Shreeve (Univ. Idaho, 68 p.) ; on connaît l'intérêt que l'on a porté à ce type de composés en tant qu'ergols ; on trouvera ici la synthèse et les données spectrales — de résonance des fluors essentiellement — sur les diverses familles :  $\text{F}_2\text{O}_n$ ,  $\text{FO}_n$ ,  $(\text{OSO}_2\text{F})_2$ ,  $(\text{OSF}_3)_2$  et leurs dérivés peroxydiques fluoro-, bis (perfluoroalkyl)-peroxydes, peroxydes contenant des groupements fluoroxy, perfluoroacyl, polyoxydes fluorés, etc. ;

*L'acide fluorosulfonique, ses sels et dérivés*, par A. W. Jache (Marquette Univ. Wisc., 24 p.) : propriétés physiques et comportement comme solvant de  $\text{HSO}_3\text{F}$ , base des milieux hyperacides (ses propriétés chimiques ont fait l'objet d'autres revues récentes), synthèse, stabilité et propriétés physiques des fluorosulfates,  $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ,  $\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ;

*Réactions chimiques du diborane*, par L. H. Long (Univ. Exeter, 96 p.) : si on a souvent traité de la synthèse de  $\text{B}_2\text{H}_6$ , on ne trouvait pas de revue de sa chimie réactionnelle depuis 1963 : addition, substitution, réduction, réactions avec l'hydrogène et les composés hydrogénés, les métaux, et les composés métalliques, les métalloïdes et leurs composés, réactions de formation des carboranes;

*Fluorures de soufre inférieurs*, par F. Seel (Univ. Sarre, 37 p.) : isomères de  $\text{S}_2\text{F}_2$  (dont on n'a que récemment élucidé les structures alors que le « monofluorure de soufre » est connu depuis les travaux de Davy en 1813),  $\text{SF}_2$ ,  $\text{S}_2\text{F}_4$ ,  $\text{S}_n\text{F}_2$ , fluorones de sulfonyle, R.S.F.

G. Mavel.

*Absorption spectra in the ultraviolet and visible region*, par Dr L. Lang (Vol. XIX),

publié par Akademiai Kiado, Budapest, 1974; 400 p.; \$ 28,50.

Avec la parution de ce nouveau volume, les spectres de plus de 3 500 composés, étudiés souvent dans plusieurs solvants, sont maintenant disponibles.

Rappelons que toutes les conditions expérimentales sont indiquées et que cet atlas permet d'obtenir avec précision toutes les caractéristiques spectrales, car des tables donnant les valeurs de  $\log I_0/I$  accompagnent le tracé du spectre.

Mme Prévost.

*Cours de chimie générale et minérale*,

par J. Fenner, J. Jander et H. Siegers (Université d'Heidelberg),

publié par Springer-Verlag, 1975, sous la direction de G. Jander et H. Spardau, 315 p.

Il s'agit d'un excellent cours de niveau Propédeutique des Universités Scientifiques, des classes Préparatoires aux Grandes Écoles ou même du premier cycle des études médicales. Tous les sujets de ces programmes sont abordés avec beaucoup d'intelligence, sans un excès de mathématiques ou d'analyse en faisant le plus souvent possible appel à l'expérience. Ce livre a ceci d'important, c'est qu'à aucun moment on oublie que la chimie est d'abord une science expérimentale. La moitié de l'ouvrage est consacrée à la chimie générale : après une présentation de l'atome qui, si je puis me permettre une petite critique, est peut-être présenté un peu succinctement, on en vient à la nature des liaisons; si la liaison ionique est traitée de façon traditionnelle, la liaison covalente est bien présentée sous forme de recouvrement d'orbitales atomiques mais il n'a pas été suffisamment insisté sur la raison d'être de ce résultat; le cas de la molécule  $\text{H}_2^+$  aurait pu être discuté plus en détail; les auteurs ont eu par ailleurs raison d'utiliser la place qu'on leur avait attribuée pour exposer les méthodes physico-chimiques d'étude des liaisons : la spectrographie I.R. et Raman, les mesures de constantes diélectriques, la spectrographie de rayons X, la R.M.N., etc... L'essentiel de la thermodynamique est bien présenté avec le 1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> principes : l'enthalpie, l'entropie, l'enthalpie libre, l'évolution d'un système, la loi d'action de masse. La cinétique est réduite au maximum avec 2 ou 3 pages sur la catalyse..., mais comment pourrait-on s'étendre davantage quand la place est si chichement comptée; je n'aurai pas, toutefois, traité l'activation photochimique après la catalyse de peur que l'étudiant ne confonde catalyse avec activation; la chimie générale se termine sur l'oxydoréduction, le pH, les acides, les bases et les sels, toutes notions que l'on a trop tendance à négliger.

Je n'insisterais pas sur la deuxième moitié du livre consacrée au minimum de chimie inorganique que l'étudiant de propédeutique doit obligatoirement connaître. Les sujets sont traités par familles verticales : les alcalins, les alcalino-terreux..., les métaux de transition et les composés de coordination si importants à notre époque.

Il y a là, malgré quelques imperfections dues plus à la présentation d'un programme scolaire, qu'à la volonté des auteurs, un très bon livre d'enseignement dans lequel nombre de professeurs trouveront des idées originales de présentation. Un seul inconvénient, il est en allemand, ce qui en éloignera beaucoup d'étudiants à moins que d'ici quelques années, quand l'Europe aura fait son chemin, et si la chimie n'a pas trop changé, on puisse la recommander à tous nos Jeunes.

G. Pannetier.

*Gmelin hand book of Inorganic chemistry, 8<sup>e</sup> édition, Vol. 18 : Composés organométalliques du nickel. Index*, publié par le Gmelin Institute for Inorganic Chemistry of the Max Planck Society, 1975, 129 p.; broché : D.M. 198; U.S. \$ 81,20.

Comme nous l'annoncions en faisant l'analyse des tomes 16 et 17 qui représentent plus de 800 pages consacrées uniquement aux composés organo-métalliques du nickel, l'ampleur des travaux effectués dans ce domaine a rendu nécessaire l'impression d'un index destiné à retrouver plus facilement les composés étudiés. Cet index, qui constitue en fait le tome 18, regroupe tous les corps cités dans les 2 tomes le précédant. Il est divisé en 2 parties : la première, en 26 pages sur 2 colonnes recense tous les organo-métalliques connus du nickel; les composés sont classés par ordre de complexité de la partie organique dans l'ordre croissant du nombre d'atomes de carbone, suivie des autres coordinats non organiques, comme le font les Chemical Abstracts; quand on a affaire à des molécules de nature ionique les mêmes conventions sont adoptées séparément pour chacun des 2 ions. A chaque composé sont associés 4 nombres servant de référence et c'est la même notation qui est employée dans la seconde partie. Celle-ci, plus importante, comprend 103 pages; à chaque molécule étudiée correspond une ligne de l'index avec indication de 6 de ses coordinats; les 3 premiers se rapportent aux coordinats organiques, à l'exception des CO, CN, CNO et CNS qui, vu le grand nombre de formations qui en contiennent, apparaissent en 4<sup>e</sup> position; quant aux 2 derniers ils correspondent aux coordinats non organiques, quand il y en a. Les coordinats sont classés dans l'ordre de leur nombre d'atomes de carbone croissant sans tenir compte de leur structure; le nombre de coordinats dans le composé n'est pas pris en considération.

Cet index permet donc, soit de retrouver les combinaisons dont l'analyse fournit la formule brute, soit, si l'on a déjà quelques idées sur la nature des coordinats qui constituent une formation de se reporter sans ambiguïté sur ce que l'on sait d'elle. Il constitue donc un outil de choix pour tous ceux qui ont à travailler dans cette branche de la chimie; elle est déjà, en elle-même, assez complexe pour que cet instrument de travail soit un moyen d'information pratique et puissant indispensable si l'on a déjà les 2 autres tomes consacrés à cette branche de nos connaissances.

G. Pannetier.

*Gmelin Handbook of Inorganic chemistry. 8<sup>e</sup> édition : Composés organométalliques fluoro-halogènes des éléments des groupes 1 à 4 (sauf carbone), Vol. 25*, publié par le Gmelin Institute for Inorganic Chemistry of the Max Planck Society; 1975; 213 p.; broché : D.M. 471; U.S. \$ 193,20.

Le nombre des dérivés organo-fluorés n'a cessé de se multiplier depuis 1948 au point d'arriver à constituer une nouvelle branche de la chimie organique; mais, peut-être parce qu'il n'y avait pas jusqu'ici suffisamment de recul, aucun exposé exhaustif n'avait été tenté sur ce sujet. Cette lacune est désormais comblée par la tâche que s'est assignée le Gmelin Institute dans ce domaine. Sur les 4 volumes qui y sont consacrés, le premier qui porte le n° 9 de la collection traite des dérivés organiques aliphatiques ou cycliques fluorohalogénés du soufre (dans l'état d'oxydation II) mais exclut les composés de cet élément contenant aussi du bore ou du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, du silicium et du germanium ainsi que les organo-sulfanes fluorohalogénés et les dérivés correspondant des mercaptans. Toutes ces combinaisons sont traitées dans une seconde partie, le volume 12; qui contient en même temps celles du soufre IV et VI et les composés organiques fluorohalogénés du sélénium et du tellure. La 3<sup>e</sup> partie, le volume 24, est consacrée à l'étude des propriétés physiques et chimiques des composés organiques fluorohalogénés du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine et du bismuth. La dernière partie, le volume 25 — celui que nous analysons —, traite de ces organo-métalliques rattachés aux 4 premiers groupes de métaux de la classification périodique : les composés organométalliques fluoro-halogénés des alcalins sont traités dans les 20 premières pages; les 10 pages suivantes du texte contiennent ce qu'il faut savoir sur les dérivés correspondants des alcalino-terreux, du béryllium et du magnésium; les dérivés du 3<sup>e</sup> groupe (B, Al, Ga, In, Th) sont étudiés dans les 15 pages suivantes, mais ce sont ceux du 4<sup>e</sup> groupe qui ont été les plus étudiés : 16 pages sont nécessaires pour les combinaisons du silicium, 14 pour celles du germanium et 12 environ pour celles de l'étain et du plomb. Un index de 20 pages rassemble toutes les molécules étudiées dans les volumes 24 et 25 : les formules y sont écrites en mettant dans l'ordre les éléments C, F, Cl, Br et I et en les faisant suivre des autres éléments par ordre alphabétique



puis de la pagination. La nomenclature utilisée est dans ses grandes lignes celle de l'IUPAC. Tous les renseignements donnés sont complétés par de nombreux tableaux et par toutes les références bibliographiques y afférant puisées dans les 3 200 périodiques primaires consultés.

Ces 4 volumes constituent donc actuellement le seul exposé exhaustif que l'on peut trouver sur ce sujet particulier; s'ils rendront les plus précieux services à celui qui veut avoir une vue d'ensemble sur l'une des orientations traitées, le spécialiste de ces questions y trouvera aussi son intérêt du fait de la masse des références bibliographiques qui y ont été accumulées.

G. Pannetier.

**Gmelin Handbook of Inorganic chemistry. 8<sup>e</sup> édition : Combinaisons du zinc avec les alcalins et les alcalino-terreux. Vol. C. 31, publié par le Gmelin Institute for Inorganic Chemistry of the Max Planck Society, en allemand, sous-titres en anglais, 1975 ; 206 p. ; broché : D.M. 361 ; U.S. \$ 148,70.**

Même et surtout avec des éléments courants il est bon de remettre périodiquement à jour les connaissances progressivement acquises; mais avec les 3 200 périodiques primaires actuels qui constituent l'agenda où sont consignées au jour le jour les constatations des chimistes, il n'est plus possible à un seul homme de lire ce qui s'écrit même sur un sujet bien délimité; il faut à la fois la machine et une équipe bien entraînée; aussi devons-nous savoir gré à la Société Max Planck d'avoir compris cette nécessité et de faire les sacrifices financiers nécessaires pour aboutir.

Le fascicule C-3 sur le zinc est, en fait, le sixième qui paraît sur cet élément; les 2 premiers, les fascicules A et B sont sortis en 1971, le fascicule D en 1974; ces 3 volumes sont consacrés à l'élément lui-même, à ses propriétés, à son état naturel, à ses alliages et à certains de ses dérivés minéraux; le fascicule C-1 a été publié en 1972 et comprend tous les composés du zinc avec l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et les halogènes; la section C-2, publiée quelques temps plus tard, couvre les composés du zinc avec le soufre, le sélénium, le tellure, le bore, le carbone, le silicium, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth. Le volume C-3, dont nous rendons compte, contient tous les composés de Zn avec les alcalins et les alcalino-terreux; il reste à venir le fascicule C-4 sur les composés de coordination du Zn avec un index de ce qui aura été traité dans la partie C; une série de fascicules sur les organo-zinciques est également prévue en 1976 et 1977.

Les 10 premières pages du volume C-3 sont consacrées aux composés du zinc et du lithium y inclus les oxydes doubles; comme il faut s'y attendre, les composés du zinc et du sodium correspondent à davantage de pages : 16 environ, et ceux avec le potassium encore plus : 45; les composés avec l'ammonium ont nécessité 50 pages du fait de l'existence de nombreux sels : azotures et organo-stannates mieux connus avec  $\text{NH}_4^+$  qu'avec les autres cations. Viennent ensuite 13 pages sur les sels de Zn avec le rubidium et autant avec le césium; les oxo-fluoro-, chloro- et bromostannates de béryllium sont traités en 4 pages, ceux de Mg et Ca, en 20 pages; l'étude des sels de zinc avec le strontium et le baryum font l'objet des 30 dernières pages.

Comme d'habitude, la bibliographie suit chaque sujet; elle a été faite complètement jusqu'en 1972 inclus et dans certains cas jusqu'en 1974. Si le texte est en allemand, des sous-titres marginaux en anglais permettent de se repérer facilement; autre innovation, une revue en anglais de plusieurs dizaines de lignes, commence chaque sujet et en donne une première idée; bien entendu, sauf exceptions justifiées, la nomenclature utilisée est conforme aux règles de l'I.U.P.A.C. En somme, une excellente acquisition à consulter avant de faire n'importe quel travail sur les sels de zinc avec les alcalins ou les alcalino-terreux; toute bibliographie en sera facilitée, avec cette assurance que toutes les revues primaires auront été consultées; la barrière linguistique n'est, par ailleurs, pas un obstacle avec la présentation utilisée.

G. Pannetier.

**Chemical and biochemical reactivity. Proceedings of an International Symposium held in Jerusalem, 9-13 avril 1973, par Ernst Bergmann et Bernard Pullman, publié par D. Reidel Publishing Company; Dordrecht; Février 1975; 578 p.; U.S. \$ 39,00.**

Ce volume constitue en fait le recueil de 43 communications présentées à ce Symposium. Celles-ci font le point de l'approche théorique de la réactivité chimique et biologique par le biais de la mécanique ondu-

latoire en se basant sur des données expérimentales. On y trouvera de nouvelles méthodes de traitement, laissant l'espoir d'une profonde transformation et faisant apparaître de nouvelles idées dans ces domaines. Le fait que tous les grands noms de la chimie théorique se retrouvent parmi les auteurs de communications montre assez l'importance de ce symposium et l'intérêt que les spécialistes de ces questions peuvent avoir à posséder cet instrument de travail et de réflexion.

G. Pannetier.

**Peptides 1974. Proceedings of the thirteenth European Peptide Symposium, par Yechezkel Wolman, publié par John Wiley and Sons; 435 p.; £ 13,50.**

Ce document de 435 pages n'est autre que le recueil des 58 communications faites à ce symposium par la centaine de participants qui y avaient été réunis et dont on trouvera la liste au début de l'ouvrage. Les communications sont réparties en 6 groupes: le premier fait état de recherches récentes sur les méthodes classiques de synthèses des peptides, le second se rapporte à des synthèses dans des voies originales et aux résultats obtenus; le troisième groupe se rapporte aux méthodes analytiques, le quatrième aux interactions que les peptides peuvent avoir avec d'autres molécules, en particulier des macromolécules, et le cinquième, a la place importante de la photochimie dans la chimie des peptides; les sujets divers ont été rassemblés dans le sixième et dernier groupe.

Cet ouvrage est donc un document de travail qui présente un grand intérêt pour les spécialistes de ces questions.

G. Pannetier.

**Detergency, Theory and test methods, Part II, par W. G. Cutler et R. C. Davis, publié par Marcel Dekker, New York, 1975; 454-727 p.; \$ 21,75.**

Cette 2<sup>e</sup> partie du 5<sup>e</sup> volume de la série *Surfactant sciences* poursuit l'exposé de nos connaissances actuelles sur la détergence. Le présent ouvrage n'est pas une remise à jour de la 1<sup>re</sup> partie, publiée en 1972, mais sa suite directe. Il comprend en effet les chapitres 11 à 19 qui traitent du problème des séquestrants, des processus de rinçage, du blanchiment et de l'enlèvement des tâches, des enzymes (protéases), des tests toxicologiques et dermatologiques, du nettoyage des matériaux, de l'étude du pouvoir tensio-actif...

Ce livre est donc destiné plus particulièrement aux ingénieurs et aux chercheurs travaillant dans le domaine des polymères, des lubrifiants, du pétrole, du savon, de l'industrie alimentaire, ... mais sa lecture est également à conseiller aux physico-chimistes s'occupant des problèmes de colloïdes et de micelles.

D. Bernard.

**Natural products chemistry. Vol. 2, édité par K. Nakanishi et coll., publié par Academic Press, New York, 1975; 585 p.; \$ 34.**

Après le premier volume qui se compose d'un rappel concernant la classification et les données physico-chimiques relatives aux produits naturels; suivi de quatre chapitres: mono et sesquiterpènes, diterpènes, homologues supérieurs terpénoïdiques et stéroïdes. C'est maintenant le deuxième et dernier volume de *Natural Products Chemistry* qui est conçu selon le même esprit.

On y trouve les formules développées des produits, accompagnées de données physico-chimiques caractéristiques (P.F., U.V., I.R., masse, R.M.N., etc.) et suivies de diverses synthèses exposées par schéma. L'ensemble est accompagné de remarques des auteurs relatives aux points les plus intéressants des synthèses décrites. Dans de nombreux cas on trouve également: l'origine naturelle; la détermination de structure; les biosynthèses et diverses réactions propres au produit décrit ou à la famille à laquelle il appartient. Le deuxième tome comprend six chapitres:

Acides gras, dérivés et composés apparentés. On y trouve des produits très divers tels que: phéromones, prostaglandines, macrolides, etc... Sucres.

Le chapitre traite des sucres, glycosides, dérivés aminés et nucléosides. Il se compose surtout de composés possédant des propriétés antibiotiques; les polysaccharides et polynucléotides ne sont pas traités.



### Composés aromatiques et dérivés.

Ce chapitre est consacré aux composés du groupe phénolique ou à leurs produits d'oxydation : les quinones.

### Alcaloïdes.

On y trouve des composés à structures alcaloïdiques et pseudo-alcaloïdiques.

### Composés azotés non alcaloïdiques.

Sous ce titre sont regroupés les dérivés nitrés et azoïques, les amides et les composés hétérocycliques. Ces composés couvrent un vaste domaine : antibiotiques, vitamines, toxines animales, etc...

### Aspect de la photochimie des produits naturels.

Ce dernier chapitre est une introduction à la photochimie en général (cétones, cétones insaturées, époxy-cétones, oléfines, diènes cycliques et photooxygénation). Pour chaque fonction on trouve des exemples d'application relatifs aux produits naturels.

S'il n'était pas possible dans le cadre de ce volume de traiter l'ensemble des produits naturels connus, les auteurs ont cependant su choisir des exemples représentatifs des sujets traités.

Cet ouvrage qui contient de nombreuses références (jusqu'en 1974) a sa place dans tous les laboratoires concernés par la chimie des produits naturels et l'on ne peut que le conseiller vivement.

Gérard Cahiez.

### *The chemistry of amidines and imidates,*

par Saul Patai,

publié par John Wiley and Sons, Chichester, 1975 ; 677 p. ; £ 22,00.

Ce volume de la série « Chimie des groupes fonctionnels » éditée par S. Patai traite de la chimie des amidines, imidates et autres dérivés des acides imidiques. On retrouve une présentation analogue à celle des livres de la collection précédemment parus.

L'ouvrage, auquel 17 auteurs ont collaboré, est divisé en 12 chapitres. Les 2 premiers sont consacrés aux aspects théoriques et généraux des amidines et acides imidiques, à leur constitution, leurs propriétés chiroptiques. On aborde ensuite l'étude physicochimique de ces composés : spectres I.R. et Raman, U.V. et Visible, R.M.N., de masse, les moments dipolaires, les rayons X. Les réarrangements des imidates (aryl, alkyl ou allyl) et leur mécanisme, la préparation et les réactions électrochimiques des amidines, des amidrazones, hydrazidines, amidoximes ainsi que leurs réactions biologiques et leurs emplois pharmaceutiques font l'objet des 3 chapitres suivants.

La préparation et l'utilisation en synthèse des amidines est amplement décrite par J. A. Gautier, M. Miocque et C. C. Farnoux : préparation à partir des nitriles, des amides et thioamides, des bases de Schiff, des hydrazones, ... emploi des amidines à la synthèse de thioamides, aldéhydes, composés cycliques (pyrrole, oxazole, pyridine, pyrimidine, oxazine...).

Le mécanisme et la cinétique des réactions font l'objet du chapitre 8, les 9<sup>e</sup> et 10<sup>e</sup> ont pour thème les synthèses et propriétés des imidates et amidrazones tandis que les 2 derniers rassemblent des données sur la thermochimie, la liaison hydrogène et la basicité des amidines et imidates.

D'abondantes références sont groupées à la fin des chapitres, de nombreux schémas, des tableaux illustrent ce volume qui aura sans aucun doute le même succès que les précédents.

Th. Cuvigny.

### *The chemistry of the hydrazo azo and azoxy groups. Part 1 et Part 2,*

par S. Patai,

publié par John Wiley, Chichester, 1975 ; Part 1 : 597 p. ; £ 17,00. Part 2 : 598 à 1 190 p. ; £ 17,00. Les 2 vol. : £ 33,00.

Cet ouvrage de la série *La chimie des groupes fonctionnels* dirigée par S. Patai concerne la chimie des groupes hydrazo, azo et azoxy. Il ne comprend pas moins de 21 chapitres et a dû être divisé en 2 tomes auxquels ont collaboré 28 auteurs.

Le livre débute par une étude électronique des groupes azo, azoxy et hydrazo (calculations théoriques, spectres photo-électroniques et optiques). Un ensemble de données structurales et thermochimiques forme les 2 chapitres suivants. Les préparations des hydrazines, azoalcanes et composés azoxy relevées au 4<sup>e</sup> chapitre sont limitées aux plus récentes et complètent ainsi les revues antérieures.

Les propriétés chiroptiques des chromophores azo et azoxy, les spectres de masse, l'étude de la basicité, de la liaison hydrogène

et de la formation de complexes est abordée pour les 3 groupes dans les chapitres suivants.

La chimie des métaux de transition de ces composés azotés est amplement développée au long du 9<sup>e</sup> chapitre par M. I. Bruce et B. L. Goodall. Les références couvrent la littérature jusqu'en 1974.

Les effets chimiques des radiations de haute énergie sur ces groupes sont examinés, les réactions électrochimiques, biologiques décrites. L'oxydation, la réduction des motifs azotés et les applications synthétiques qui en découlent, déjà traitées par ailleurs, sont limitées aux travaux les plus récents. Les réactions ioniques, les synthèses et usages de ces composés azotés marqués, les réarrangements, les réactions radicalaires, la photochimie et l'analyse conformationnelle font l'objet des derniers chapitres.

En dépit de l'abondance des sujets la lecture du livre reste aisée, les tables et les schémas sont clairs, nombreux, la bibliographie relative à chaque chapitre récente.

Les auteurs se sont intéressés tout particulièrement aux développements actuels de la chimie de ces groupes azotés et cet ouvrage constitue une source d'information indispensable au chimiste travaillant dans ce domaine.

Th. Cuvigny.

### *Fundamentals of chemistry, Third edition,*

par Brescia, Arents, Meislich et Turk,

publié par Academic Press, New York, 1975 ; 625 p.

Onze ans après la première publication, les auteurs nous présentent la 3<sup>e</sup> édition de *Fundamentals of Chemistry* avec le souci d'en améliorer l'efficacité comme outil pédagogique sans séparer la théorie de la pratique.

Cet ouvrage d'enseignement expose tout au long de vingt-six chapitres les fondements de la chimie. Afin de souligner les relations entre chacun des sujets, les chapitres de thermodynamique, atomistique, liaison chimique, cinétique sont étroitement imbriqués. Ainsi, après l'énoncé du premier principe, introduit classiquement après l'étude des gaz parfaits, et son application à la thermochimie, les auteurs envisagent l'examen de la structure de l'atome, de la périodicité et du tableau de Mendeleiev puis les types de liaisons. Ils reviennent à la thermodynamique avec l'étude des solutions ioniques, des équilibres, des acides et bases et des piles. Après le second principe, ils envisagent la formation des liaisons covalente, métallique puis de l'hybridation. Ils présentent ensuite rapidement la cinétique, la chimie minérale, la chimie organique. Des notions de spectroscopie, chimie nucléaire, polymères biochimiques constituent les derniers chapitres de l'ouvrage.

Une présentation soignée : schémas et tableaux nombreux et explicites, utilisation de la couleur rend la lecture très aisée et agréable. Le découpage en paragraphes permet de s'y retrouver rapidement. De par son contenu, vaste donc peu approfondi, cet ouvrage fait découvrir les fondements de la chimie, il s'adresse plutôt à l'enseignement secondaire.

A. Debal.

### *Pergamon texts in inorganic chemistry,*

publiés par Pergamon Press, Oxford,

Vol. 2 : *The chemistry of arsenic, antimony and bismuth,* par J. D. Smith, 1973 ; 548-683 p. ; \$ 8,00,

Vol. 3 : *The chemistry of phosphorus,* par A. D. F. Toy, 1973 ; 390 à 545 p. ; \$ 8,00,

Vol. 9 : *The chemistry of silicon,*

par E. G. Rochow, 1973 ; 1 323-1 467 p. ; \$ 8,00,

Vol. 18 : *The chemistry of zinc, cadmium and mercury,* par B. J. Aylett, 1973 ; 187-328 p. ; \$ 8,00.

Les 5 volumes de *Comprehensive inorganic chemistry* ont rencontré dès leur parution un très grand succès.

Pour répondre au désir de nombreux lecteurs, l'éditeur de ce traité a publié séparément, sous forme de petites brochures, différents chapitres de l'ouvrage original.

Les 4 brochures signalées ici appartiennent à une série de vingt-sept et reproduisent intégralement les chapitres concernant l'arsenic, l'antimoine et le bismuth (207 références), le phosphore (612 références), le silicium (161 références), le zinc, le cadmium, et le mercure (728 références).

L'intérêt de cette formule est de permettre une meilleure vulgarisation du traité original en le rendant accessible aux étudiants.

En outre, de nombreux chimistes apprécieront de pouvoir acquérir, pour leur bibliothèque personnelle, les ou les chapitres qui les concernent.

D. Bernard.

*Topics in current chemistry. Vol. 49: Symmetry and chirality. Permutation groups. Symmetry and chirality in molecules,*  
par C. A. Mead,  
publié par Springer-Verlag, Berlin, 1974; 88 p.; 23 fig.; U.S. \$ 12,20.

Depuis moins d'une dizaine d'années, grâce aux travaux de Ruch, Schönhofer et Ugi, les chimistes disposent de théories permettant l'examen systématique des propriétés liées à la chiralité des molécules. Mais le caractère abstrait de ces méthodes a, sans aucun doute, rebuté plus d'un chimiste organicien. Le but visé par l'auteur est de donner un exposé unifié de ces théories et, moyennant quelques compléments, de le rendre accessible à ceux des chimistes qui possèdent une bonne connaissance élémentaire de la théorie des groupes. Ces compléments (qui forment une part importante de l'ouvrage : 37 pages) sont consacrés aux propriétés des groupes de permutation (brefs rappels de théorie des groupes et d'algèbre des projecteurs; développements plus étendus sur la représentation des groupes de permutation).

Les autres chapitres, beaucoup plus courts, sont consacrés à la construction des *fonctions de chiralité*. On y considère une molécule comme un squelette (l'ensemble des atomes attachés les uns aux autres sans possibilité de changement) auquel sont attachés des ligands; ces ligands peuvent occuper tous les sites possibles du squelette (c'est-à-dire toutes les positions qui ne sont pas occupées par des atomes supposés fixes). Une fonction de chiralité de cette molécule est une fonction d'une propriété quelconque des ligands; elle doit être invariante pour toutes les rotations de la molécule, mais changer de signe lorsque la molécule est remplacée par son image par rapport à un plan. Le problème est de trouver, d'une façon systématique, les fonctions qui ne sont pas identiquement nulles pour des mélanges non racémiques. Des tables des fonctions de chiralité pour quelques types courants de molécules sont données à la fin du volume.

Ce livre répond parfaitement au propos exprimé par l'auteur dans sa préface. Il demande, certes, une bonne connaissance des éléments de base de la théorie des groupes. Mais l'exposé des compléments est clair et suffisant pour la compréhension du texte. Un regret cependant : que les applications de ces théories récentes n'aient pas fait l'objet d'un développement plus étendu; le chapitre qui leur est consacré contient à peine quatre pages. Sans doute les applications de ces théories ne sont-elles pas encore très nombreuses : un exposé plus détaillé de leur application au calcul du pouvoir rotatoire en dehors de la région où se manifeste l'effet Cotton aurait été intéressant et utile. Faute de cet exposé détaillé des applications, le lecteur risque de conserver l'impression (fautive) d'une théorie sans rapport avec des problèmes chimiques, et surtout stéréochimiques, réels : elle est, au contraire, une méthode efficace pour aborder, *de façon systématique*, la description et le calcul des propriétés chirales d'une molécule. Cet ouvrage est une excellente et indispensable introduction à ces théories.

M. Golfier.

*Aliphatic nucleophilic substitution,*  
par S. R. Hartshorn,  
publié par Cambridge at the University Press, Londres, 1973; 172 p.

C'est en 1930 que Hughes et Ingold reconnurent que les diverses réactions de substitutions nucléophiles s'apparentaient à un même type de mécanisme. Simultanément, le regretté professeur Kirmann, avançait, puis développait des idées analogues dans son traité publié au bulletin de la Société Chimique de France, sous le titre de *Théorie ionique*.

Par la suite, les types de réactions englobées sous le titre de Substitution nucléophile aliphatique représentèrent une importante partie de la chimie organique moderne. L'auteur a été nécessairement sélectif, et il a choisi pour les discussions des exemples empruntés principalement aux travaux de cette dernière décennie; exemples qui illustrent les plus importants aspects du sujet.

Après une introduction d'une vingtaine de pages, où l'auteur décrit les principaux types de substitutions nucléophiles aliphatiques ( $SN_1$ ,  $SN_2$ ,  $SN_1'$ ,  $SN_2'$ ,  $SN_1''$ , etc...), l'ouvrage est divisé en quatre grandes parties.

La première est consacrée aux effets de structure et aux effets de solvant. L'importance de la structure du substrat, ainsi que la réactivité nucléophile y sont particulièrement bien analysées.

La seconde partie traite des mécanismes de réaction. On y trouve en particulier l'influence des mécanismes réactionnels sur la stéréochimie finale des produits de la réaction. Les conceptions modernes

de ces mécanismes y sont introduites, comme par exemple la notion de contrôle exercé dans le mécanisme  $SN_2$  par la facilité avec laquelle l'orbitale moléculaire occupée la plus haute du nucléophile peut interréagir avec l'orbitale antiliante  $\sigma^*$  de la liaison entre le carbone et le groupe partant X.

La troisième partie est consacrée aux différents types de paires d'ions (paire d'ions en contact, paire d'ions séparée par le solvant, etc.) et à leur importance sur l'évolution de la réaction.

La dernière partie traite des interactions intramoléculaires, comme par exemple l'important effet de participation des groupes voisins sur la stabilité des états de transition ou sur la stéréochimie des produits finals.

En conclusion ce petit ouvrage est très intéressant parce qu'il fait rapidement le tour du sujet, sans trop s'arrêter sur de longues séries d'exemples. Il permet donc à l'étudiant, à l'enseignant ou au chercheur de revoir des notions fondamentales, malheureusement bien souvent oubliées.

D. Brodzki.

*Corrosion marine,*  
par R. Collée,  
publié par Cebedoc, Liège (Belgique), distribué en France par Eyrolles, 100 FF.

La corrosion marine était demeurée longtemps la préoccupation d'un nombre restreint d'ingénieurs et utilisateurs.

L'actuel développement des travaux du large, des techniques de dessalement et de récupération des sels minéraux et des roches sous-marines, a provoqué un élargissement des métiers concernés par ces phénomènes de corrosion marine et les solutions salines.

Le but de l'ouvrage est d'exposer les principes généraux de la corrosion des métaux et alliages en milieux salins maritimes, essentiellement du point de vue électrochimie.

Les chapitres suivants concernent successivement la corrosion des matériaux métalliques dans l'eau de mer, les méthodes de protection, particulièrement la protection cathodique, la protection picturale, la corrosion des matériaux non métalliques tels que les bétons, les bois, une attention particulière est portée à l'atmosphère marine, et à l'influence des micro-climats.

J. P. Dole Robbe.

*Comprehensive biochemistry. Vol. 26, part C: Extracellular and supporting structures,*  
par Marcel Florkin et Elmer H. Stotz,  
publié par Elsevier, Amsterdam, 1971; 303 p.; Dfl. 67,50.

Ce volume représente la 3<sup>e</sup> et dernière partie consacrée aux structures extracellulaires et de support. Le premier chapitre traite des *Structures chitineuses* (C. Jeuniaux, Liège); les deuxième et troisième chapitres de deux protéines de structure : la *résiline* (S. O. Andersen, Cambridge, G.B.) et l'*élastine* (C. Franzblau, Boston). La résiline a été trouvée chez les insectes, l'élastine est caractéristique des tissus conjonctifs. Le quatrième chapitre est intitulé : *Les tubes des annélides polychètes* (R. Defretin, Lille). Les *Constituants des coquilles de brachiopodes* sont étudiés par Margaret Jope (Belfast) et le dernier chapitre traite de l'*Email dentaire* (J. E. Eastoe, Londres).

L'index des matières porte sur les parties A, B, C de l'ouvrage. Un volume supplémentaire est prévu, qui sera consacré à l'étude de l'Os. L'objectif de ce livre, dans le cadre indiqué par le titre, est de faire connaître à un large public des domaines habituellement réservés aux spécialistes. Les connaissances de base sur les structures chitineuses et sur l'émail dentaire ne sont certes pas étrangères aux personnes cultivées. Il n'en est pas de même, sauf exception, pour certains domaines comme « Les tubes des Annélides Polychètes », la résiline... auxquels les biochimistes se sont intéressés plus récemment. Le volume 26 comble ainsi une lacune et indique les voies de prospection ouvertes. L'ouvrage sera particulièrement utile aux biologistes, physiologistes et biochimistes.

M. Stolkowski.

*Halonium ions,*  
par G. A. Olah,  
publié par John Wiley and Sons Ltd; Chichester, 1975; 190 p.; £ 11,40.

Dans la très intéressante série des intermédiaires réactifs en chimie organique, éditée par le Professeur G. Olah, paraît aujourd'hui les ions halonium du Professeur Olah lui-même.

Une brève introduction rappelle que les ions halonium ne sont pas



d'aujourd'hui puisque le sel, iodure de diphényliodonium a été découvert en 1894.

Des travaux importants furent consacrés à ces entités réactives dans la série aromatique où ils sont stables, surtout depuis 1950. Par ailleurs, l'hypothèse de Roberts et Kimball (1937) sur l'existence des ions bromonium pontés a été presque universellement acceptée pour interpréter l'addition du brome sur les alcènes. Récemment, depuis 1967, G. Olah lui-même a montré l'existence d'ion alkylènehalonium à longue durée de vie dans des solvants comme le dioxyde de soufre. Le livre contient deux parties : les ions acycliques et les ions cycliques. Dans la première partie, l'auteur étudie successivement la préparation, la mise en évidence spectroscopique et les propriétés des ions alkyl- et arylhydridohalonium, des ions dialkylhalonium, alkylaryl, diaryl- et des ylures d'halogènes.

La seconde partie comporte l'étude des ions éthylène-halonium préparés par la participation d'halogène voisin, par la protonation d'halogénures de cyclopropyle et par l'halogénéation directe des alcènes. A côté des ions tri- et pentaméthylènehalonium peu nombreux et apparemment mal connus on trouve longuement décrit les ions tétraméthylènes. Comme en série acyclique, les solvants de choix sont  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{ClF}$  et les ions sont le plus souvent mis en évidence par les spectres R.M.N.

Il existe également des ions bicycliques. La stabilité et la réactivité chimique de ces ions sont longuement étudiées.

Il y a donc là une chimie récente de ces intermédiaires intéressants que sont les ions halonium qui est magistralement exposée par le Professeur Olah. Ce dernier est l'auteur de très nombreuses publications originales dans ce domaine dont il est un des spécialistes internationaux. Les chimistes travaillant dans des domaines voisins auront donc le plus grand intérêt à le lire.

M. Durand.

*Mathematical techniques in chemistry,*  
par Joseph B. Dence,  
publié par John Wiley, Chichester, 1975; 442 p.

Le niveau de l'enseignement et des recherches en chimie s'élève progressivement et il devient de plus en plus nécessaire d'avoir une bonne connaissance des mathématiques. Le Certificat d'Étude Supérieure de Mathématiques Générales avait été créé en partie dans ce but il y a plus de cinquante ans. Mais dans la pratique, ce certificat a servi plutôt d'introduction aux études de mathématiques pures. Il a disparu et a été remplacé par deux années de mathématiques et de physique MP 1 et MP 2 ou deux années de mathématiques, physique et chimie PC 1 et PC 2. Les mathématiques enseignées dans les Universités, bien qu'en grande partie destinées aux applications, restent assez « pures » et il y a peu d'exemples d'application puisés dans le domaine de la physique et encore moins dans le domaine de la chimie. D'où un malaise de l'enseignement scientifique.

C'est l'originalité du présent ouvrage, intitulé « *Mathematical techniques in chemistry* » dû au chimiste praticien J. B. Dence, Professeur à Washington University, d'être d'un niveau élevé en mathématiques, d'être assez facile à comprendre et d'avoir tous ses exemples — et ils sont très nombreux — tirés de la chimie.

De l'immense domaine des mathématiques, l'auteur retient quelques parties qui sont traitées résolument en vue des applications, sans raffinement dans la rigueur des démonstrations mais dont les explications sont très claires, presque concrètes. Nous commençons par l'algèbre, les notions élémentaires sur les fonctions des variables réelles et complexes, la résolution des équations, l'analyse combinatoire élémentaire, les séries arithmétique et géométrique. Le chapitre 2 est relatif à la différenciation : le niveau s'élève très vite des règles élémentaires à la différenciation partielle et à celle des fonctions implicites. On trouve tout ce qui est nécessaire à la thermodynamique. Sous le titre *Techniques de l'intégration*, le chapitre 3 expose l'intégration des fonctions simples, l'intégration numérique, une digression sur les fonctions hyperboliques. Le chapitre 4 explique ce que sont les développements en série et les applications : série de Taylor, de Mac Laurin, diverses séries usuelles; sommation d'Euler-Mac-Laurin; approximation de Stirling; séries de Fourier. Puis viennent sous le titre *Équations différentielles* (Chapitre 5) : quelques exemples de résolution, la transformation de Laplace, les équations aux dérivés partielles. Matrices, vecteurs et tenseurs font l'objet du chapitre 6 et l'ouvrage se termine (chapitre 7) avec quelques fonctions particulières : la fonction de Gauss, les polynômes de Legendre et de Laguerre, les fonctions de Bessel, etc... Chaque chapitre est suivi par une quarantaine d'énoncés, d'exercices et de problèmes tirés de la chimie.

La simple énumération précédente montre le niveau très élevé et par conséquent l'effort nécessaire pour l'usage du livre. L'augmentation de la difficulté est très rapide et surprend le lecteur français : on débute avec l'équation du second degré et on arrive au théorème du binôme.

Toutefois, le mode d'enseignement existant dans les pays anglo-saxons — le commentaire du livre par un instructeur et la résolution systématique des exercices — permet le meilleur emploi de l'ouvrage. Ajoutons que la clarté des explications ne rend pas rebutante la lecture solitaire de celui-ci, bien au contraire. C'est un livre qui mérite d'être étudié.

M. Durand.

*Comment organiser sa documentation scientifique,*  
par Hélène Desvals,  
publié par Gauthier-Villars, Paris, 1975; 226 p.

Dire l'importance de la documentation scientifique est une évidence et une banalité. Cet aspect du travail scientifique a toujours été d'une pratique difficile mais la production scientifique a tellement augmenté depuis quelque vingt ans qu'une organisation très complexe, devenue nécessaire, est née et que maintenant la documentation fait l'objet d'un métier hautement spécialisé. Cependant tous les travailleurs scientifiques et, en particulier, les chercheurs doivent faire eux-mêmes une partie de leur documentation. Il est donc important de travailler d'une manière aussi logique que possible... afin de garder du temps pour travailler!

Mme Hélène Desvals a écrit un ouvrage dans lequel tous les aspects de la documentation sont traités. Indiquons-les sommairement. Sous le titre « les références bibliographiques » l'auteur examine celles-ci dans les revues secondaires, dans un fichier personnel, dans les fichiers bibliothèques. Les principales sources d'information sont ensuite examinées : revues signalétiques et analytiques, compilations. Diffusion personnalisée des informations, services de renseignement s.v.p. Documentation commerciale. L'auteur indique ensuite comment se procurer des documents : fonctionnement des bibliothèques, prêt entre bibliothèque, éditeurs et libraires, tirés à part; reproduction des documents, problème de traductions. Dans le chapitre sur le stockage des informations, le lecteur apprend à classer les documents, les informations par matière ou par auteur; à élaborer un fichier.

Les annexes contiennent un exemple d'utilisation d'une source secondaire d'information : les « Chemical Abstracts »; une liste d'abréviations, une liste d'adresses utiles; la bibliographie abondante de l'ouvrage et l'index matière.

Cette brève énumération laisse deviner que tous les problèmes sont abordés. Les solutions sont toujours données, discutées et les meilleures sont recommandées avec les moyens de mise en œuvre. Ce livre, très complet, est toujours très clair avec autant d'exemples réels tirés de la littérature que de points abordés. Bien que le sujet soit aride, il n'est pas ennuyeux. Bourré de renseignements, il est cependant bref et facile à lire bien que chaque mot compte. On rejoindra l'élogeuse préface du Professeur Marc Laffitte, Directeur du Centre de Microcalorimétrie du C.N.R.S. à Marseille où travaille Mme Desvals, en concluant que cet ouvrage est véritablement indispensable non seulement aux laboratoires mais à tous les travailleurs scientifiques qui auront avantage à l'acheter personnellement qu'ils soient débutants ou même expérimentés.

M. Durand.

*Oxford chemistry series: reaction kinetics,*  
par M. J. Pilling,  
publié par Clarendon Press: Oxford University Press,  
Londres, 1975; 121 p.; £ 1,95.

Ce livre est une introduction aux aspects dynamiques de la transformation chimique : vitesse des réactions chimiques et mécanismes suivant lesquels elles se produisent. Il est en effet important de savoir comment ont lieu les réactions chimiques aussi bien du point de vue théorique que du point de vue pratique et c'est ce double aspect du sujet que l'auteur s'est efforcé de présenter.

Dans le premier chapitre, les notions fondamentales nécessaires à la compréhension de toute étude cinétique sont introduites ainsi que différents techniques expérimentales : méthode d'écoulement, méthode de relaxation, photolyse éclair. Le chapitre suivant envisage les réactions en phase gazeuse et développe la théorie des collisions et celle du complexe activé. Le champ d'application de ces deux théories est ensuite étendu. Les deux derniers chapitres sont consacrés aux réactions en solution, aux effets cinétiques des isotopes, enfin à des réactions plus complexes intervenant notamment dans l'industrie. Chaque chapitre comprend deux ou trois exercices qui permettent d'appliquer les connaissances acquises précédemment. Quelques références bibliographiques, très utiles pour approfondir les différents sujets traités, sont rassemblées en fin d'ouvrage.

Ce recueil qui pourra être lu avec profit par un large public (ingénieurs, enseignants, chercheurs), devrait donner aux étudiants des idées

assez nettes quant à la cinétique chimique et à la signification des lois de vitesse en terme de mécanismes réactionnels, principes qu'ils pourront ensuite utiliser pour comprendre la chimie des substances minérales et organiques.

M. Tardy.

**Catalogue national du traitement des surfaces, de l'anti-corrosion et des traitements thermiques, 13<sup>e</sup> édition, publié par les Éditions du Cartel, Paris, 1976; 460 p.**

Pour la première fois avec cette édition 1976, le Catalogue national du traitement des surfaces et de l'anticorrosion devient aussi celui des traitements thermiques.

Contenu :

Les techniques nouvelles et leurs applications (textes rédactionnels communiqués par les firmes) ;

Les fabricants et importateurs, classés d'une part alphabétiquement avec adresses complètes et numéros de téléphone et, d'autre part, par activités ;

Les marques et appellations commerciales, classées alphabétiquement, avec, en regard, le nom du fabricant ou de l'importateur ;

Les sous-traitants, classés alphabétiquement et par activités ;

Une documentation professionnelle (laboratoires d'analyses, d'essais et de contrôle, groupements professionnels, ingénieurs-conseils, enseignement, presse spécialisée, bibliographie).

Ces quelque 4 700 renseignements (plus 20 % par rapport à l'édition précédente) rigoureusement vérifiés et mis à jour sont mis à la disposition des industriels gratuitement (jusqu'à épuisement du tirage). Attention ! Étant donné que l'édition 1975 s'est épuisée très vite, nous ne saurions trop recommander aux intéressés de ne pas trop tarder à transmettre leurs demandes (compte tenu que celles non satisfaites pour 1975 ont été reportées sur l'édition 1976).

Le volume peut être obtenu uniquement par envoi postal, contre 14,00 F de frais de port et d'emballage, en timbres ou chèque à l'ordre des Éditions du Cartel. Cependant, seules les demandes indiquant clairement le nom de la société, le nom du bénéficiaire et sa fonction dans l'entreprise seront prises en considération.

**Category polymerization of olefins a critical inventory, par J. P. Kennedy, publié par John Wiley, Chichester, 1975; £ 12,15.**

J. P. Kennedy a consacré l'essentiel de ses activités à la polymérisation cationique dont il connaît parfaitement les aspects académiques tout autant que les implications industrielles. Cette double expérience le rend particulièrement apte à rédiger son ouvrage sur ce type de polymérisation. De plus, J. P. Kennedy, a réussi à faire son exposé en l'insérant dans la perspective plus générale des réactions électrophiles, et par suite, l'ouvrage peut intéresser aussi bien le chimiste organicien qui recherche des idées récentes sur les processus électrophiles et carbocationiques.

Après avoir précisé les aspects généraux de la polymérisation cationique, l'ouvrage aborde les oléfines aliphatiques puis les oléfines aromatiques. Néanmoins, on ne saurait oublier qu'il s'agit d'un inventaire et non d'un ouvrage exhaustif, et si les idées générales sont très clairement précisées, les quelques six cent quatre-vingt-sept références sont généralement l'objet d'une simple citation et non d'un examen critique, impossible dans les trois cent trente-sept pages de cet ouvrage.

M. Dole Robbe.

**Rubber chemicals revised and entarged edition, par J. Van Alpen, édité par C. M. Van Turnhout, publié par D. Reidel, Publishing Co Dordrecht Holland, Boston, U.S.A., 1973; XIV + 197 pp.; 215 \$ 31,00; Dfl. 80.**

Le nombre toujours croissant de produits chimiques pour l'industrie du caoutchouc a rendu nécessaire une nouvelle édition de l'ouvrage de Van Alpen qui fournit les noms chimiques, les noms commerciaux et les noms des fournisseurs d'un grand nombre d'additifs de l'industrie du caoutchouc. Le besoin d'une édition révisée de cet ouvrage utile, dont la première édition remontait à 1956, était reconnue par la compagnie Shell chimie internationale qui était prête et désireuse de soutenir le travail nécessaire à la mise à jour et à l'extension du contenu de l'ouvrage, dont la préparation (à la suite du décès de Van Alpen) était déjà entreprise par R. J. Kuipers, à l'époque spécialiste de la technologie du caoutchouc à la T.N.O. Malheureusement, M. Kinpers

a pu voir la fin de ce travail et le centre d'information technique et économique de l'Institut de recherche des caoutchoucs et plastiques de la T.N.O. était préparé à entreprendre le travail exclusif de faire l'inventaire des produits chimiques de l'industrie du caoutchouc dont le nombre est en pleine expansion, dans les groupes suivants, en suivant le plan original de Van Alpen le présent ouvrage contient les chapitres suivants :

agents peptisants, agents nilcanisants, accélérateurs, activateurs, retardants, agents gonflants, antidégradants, co-agents.

Il a été très apprécié que plusieurs fournisseurs ont répondu à la demande pour des données et des informations, de telle manière que tous les chapitres sont maintenant tout à fait à jour.

Le chapitre sur les peptisants comprend maintenant des produits nouvellement développés qui sont déjà actifs à des températures comparativement basses sont aussi bien que des matériaux montrant une activité peptisante prolongée devant le mélangeage. Quant aux agents vulcanisants, les développements sont relativement peu nombreux et ce chapitre n'a pas été changé substantiellement.

Il va sans dire que les groupes importants des accélérateurs de nilcanisation et les activateurs ont été traités avec un soin considérable. Un intérêt spécifique a été porté aux accélérateurs retardés qu'ont subi des développements particulier en particuliers pour le moulage par injection.

Un nouveau chapitre a été introduit sur les antidégradants. Ils constituent un vaste domaine d'additifs qui comprennent les antioxydants, antiozonants, agents anti flexcracking, stabilisants à la chaleur, et les désactivants de métaux. Ce chapitre a donc été significativement agrandi en comparaison de la section antioxydants dans la première édition.

Dans la dernière décade, les manufacturiers de noir de carbone ont opéré une standardisation considérable de leurs fabrications et fournissent maintenant des données extensives et complètes.

Il a donc été décidé de supprimer ce chapitre.

Les émulsifiants ont été supprimés dans la nouvelle édition.

L'index unique a été séparé en deux index alphabétiques des marques de fabricants et noms chimiques. La première édition était bilingue allemand-anglais, la nouvelle est seulement anglaise, selon l'évolution actuelle.

M. Dole Robbe.

**Treatise on coatings. Vol. 3: Pigments, Part 1, édité par Raymond R. Myers et J. S. Long, publié par Marcel Dekker, New York, 1975; 570 p.; \$ 68.**

Marcel Dekker Inc, New York, continue la publication des ouvrages de la série Treatise on coatings, avec la première partie du volume 3, consacrée aux pigments.

Pendant longtemps, et jusqu'aux progrès de la chimie organique tinctoriale, les pigments utilisés dans les peintures étaient des produits minéraux essentiellement. Tout en continuant à améliorer les pigments minéraux comme le dioxyde de titane, les pigments organiques ont une part intéressante du marché. Naturellement dans un ouvrage de la taille présente, on ne peut détailler toutes les structures qui ont été synthétisées ou extraites des produits naturels. La partie 1 de l'ouvrage couvre aussi bien les diluants que les pigments; tout autant les produits minéraux naturels et fabriqués, que les produits de la synthèse organique, avec un chapitre final sur les additifs. La chimie du procédé de fabrication est abordée pour autant qu'elle influence la morphologie du pigment et le comportement de dispersion; en gros, l'ouvrage donne une vue d'ensemble des domaines où des pigments particuliers ont fourni une contribution importante dans l'industrie des revêtements.

On remarquera le prix élevé de l'ouvrage, si on considère que cette première partie vaut \$ 68 à elle seule.

**Amino-acid, peptide and protein abstracts. Vol. 4, n° 10, octobre 1975, publié par Information Retrieval Limited, 1 Falconberg Court, London W1V5FG, England, 233 p.; Vol. 4, 1975, avec index: 53 £; Vol. 5, 1976, avec index: 60 £.**

Cet ouvrage fait partie d'une série dont le premier volume date de janvier 1972. Depuis lors, à raison d'un numéro mensuel, plus de 30 000 abstracts ont été publiés, après avoir été sélectionnés dans 4 300 revues de la littérature mondiale.

Le présent numéro contient près de 900 abstracts de publications récentes relatives aux aspects majeurs de la chimie des acides aminés, peptides et protéines: isolement, purification, structure, synthèse de peptides, études théoriques, etc. Des sections particulières concer-



nent les publications liées aux mécanismes d'action des enzymes et des hormones. Sont en revanche exclus les problèmes concernant la biosynthèse des protéines, la biochimie métabolique purement descriptive et l'immunologie, sauf s'ils intéressent directement la chimie des protéines (structure des immunoglobulines par exemple). Les abstracts sont ceux écrits par les auteurs dans le journal d'origine, sous réserve cependant qu'ils aient été rédigés en anglais et qu'ils soient conformes aux normes de l'éditeur. Dans le cas contraire, ce dernier procède à une nouvelle rédaction. Il en résulte une bonne homogénéité dans la présentation et le contenu. Chaque abstract figure dans la section la plus appropriée, mais son numéro de référence est éventuellement rappelé dans d'autres sections. Toutes les données bibliographiques utiles sont mentionnées.

Deux sections particulières doivent également être signalées. : l'une concerne des analyses de livres, l'autre des annonces de manifestations scientifiques diverses comportant la liste des sujets traités.

Un index-auteur et un index-sujet figurent dans chaque numéro mensuel. Des index cumulatifs sont publiés dans le dernier numéro de l'année. En outre, un index-sujet très complet, publié l'année suivante, mentionne tous les abstracts antérieurement répertoriés, avec deux ou trois entrées.

La présentation claire et la densité du contenu de ces abstracts en font indiscutablement un excellent outil de travail pour les spécialistes de la chimie des protides.

A. Lemonnier.

### *Basic inorganic chemistry,*

par A. Cotton et G. Wilkinson,

publié par John Wiley, Chichester, 1976 ; 579 p. ; \$ 15,60.

Ce livre qui est un peu une introduction au livre déjà célèbre des mêmes auteurs *Advanced inorganic chemistry* intéresse plus particulièrement les étudiants.

Il commence bien sûr par des notions très générales : rappels des unités, de la structure électronique, de la liaison chimique, étude des espèces ioniques, notion de solvant, d'acidité. Sans compter un chapitre assez important sur la chimie de coordination.

Une 2<sup>e</sup> partie est consacrée aux éléments des groupes principaux. Un chapitre traite, à titre d'exemple, du premier élément de chaque groupe (hydrogène, bore, carbone, azote, oxygène). Il est suivi par un autre consacré aux autres éléments. Pour chaque élément, les auteurs définissent d'abord la structure électronique et en déduisent le type de liaison. Ils passent ensuite rapidement en revue leurs propriétés physiques et leurs préparations avant de voir leurs réactivités. Enfin ils étudient leurs principaux composés.

La 3<sup>e</sup> partie traite des éléments de transition. Elle commence par une introduction à ces éléments bien particuliers, ainsi que par la théorie du champ de ligand. Le chapitre suivant est consacré à la 1<sup>re</sup> série qui est d'abord étudiée d'une manière générale avant que chaque élément soit détaillé un par un. Vient ensuite l'étude des 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> séries puis les lanthanides et les actinides.

La dernière partie s'intéresse à quelques problèmes particuliers : complexes avec des coordinats  $\pi$  accepteurs, composés organo-métalliques et leurs applications en catalyse homogène, rôle des métaux dans les systèmes biologiques.

Chaque chapitre est illustré de nombreux exemples et applications. Il est complété par un certain nombre de questions qui permettra à l'étudiant de vérifier ses connaissances, ainsi que d'un guide bibliographique.

Ce livre particulièrement bien conçu sera non seulement très utile aux étudiants pour lesquels il a été plus spécialement fait mais aussi il pourra aussi servir à tous ceux qui auront à un moment ou à un autre besoin de réviser un peu leur connaissance.

B. Denise.

### *Liquid scintillation counting : recent developments.*

Ce livre est le compte-rendu d'un symposium qui s'est tenu à Sydney (Australie) en Août 1973. Les différents aspects des mesures par scintillation en milieu liquide ont été abordés. *L'aspect théorique* a été développé par différents auteurs. Ils ont insisté sur la réponse des scintillateurs, les interactions et les transferts d'énergie entre les scintillateurs et les particules  $\beta$ , qui conduisent à la formation d'un signal et les caractéristiques de celui-ci. Ils ont discuté le problème du « quenching » provoqué par les composés chimiques ou colorés et les diverses méthodes qui permettent de connaître son importance. Ils ont analysé le rôle des impuretés et celui des différents détergents qui permettent de dissoudre les composés insolubles. *L'aspect technologique* a été également étudié, comme par exemple la possibilité de diminuer le mouvement propre des installations. Une installation

comportant 3 photomultiplicateurs a été décrite qui permettrait la mesure simultanée de 3 échantillons. Le rôle joué par la matière et le volume des fioles de comptage a été discuté. L'importance des étalons a fait l'objet d'une communication et d'une table ronde ; les étalons permettent de déterminer l'efficacité des mesures, donc de calculer l'activité absolue (dés/mn) des échantillons. Une technique basée sur l'emploi d'un ordinateur a été proposée à cet effet.

Les diverses techniques de préparation des échantillons avec leurs mérites respectifs ont été passées en revue. Plusieurs méthodes de combustion ont été décrites ainsi qu'une méthode non destructive applicable aux organes et qui utilise une enzyme, la pronase.

Différentes applications de la méthode de scintillation en milieu liquide ont été présentées : datage par le  $^{14}\text{C}$  ; étude du métabolisme d'hormones  $^3\text{H}$  ; détermination de l'épaisseur et de la coloration de fibres de laine contenant du  $^3\text{H}$  ; mesure de  $^{241}\text{Pu}$  en présence de  $^{241}\text{Am}$ , par détection sélective des  $\beta$  de  $^{241}\text{Pu}$  ; dosage de différents composés bioluminescents ; mesure d'émetteurs  $\gamma$  comme  $^{125}\text{I}$  ; détection enfin, d'émetteurs de particules  $\beta$  énergétiques par les rayons Cerenkov qu'ils produisent.

Ce livre contient un ensemble de données utiles aux expérimentateurs, et les remarques — conclusions qu'a rédigées J. B. Birks — est un chef-d'œuvre de l'humour anglais.

S. Apelgot.

### *Wilson and Wilson's comprehensive analytical chemistry. Vol. III : Elemental analysis with minute samples, standards and standardization, separations by liquid amalgams, vacuum fusion, analysis of gases in metals, electroanalysis in molten salts,*

par G. Svehla,

publié par Elsevier, Amsterdam, 1975 ; 399 p. ; Dfl. 125,00.

Ce volume est le 8<sup>e</sup> tome d'un vaste traité dont la parution a commencé en 1959 et dont l'élaboration a été mise en route par C. L. Wilson et D. W. Wilson, puis continuée par G. Svehla, avec la collaboration de nombreux spécialistes mondiaux (essentiellement anglo-américains). Après avoir procédé à la description des méthodes d'analyse classique (vol. I, 3 tomes), puis à celle des méthodes électriques, des méthodes physiques de séparation, des méthodes radiochimiques et des méthodes spectroscopiques (vol. II, 4 tomes), l'éditeur a renoncé à publier de nouveaux volumes selon le plan initial. Le volume III n'est donc pas consacré comme prévu aux méthodes optiques, mais à des sujets variés, selon un mode de constitution des « séries » très en vogue actuellement, mais dont l'intérêt, d'une façon générale, est contestable.

En l'occurrence, les sujets des différents chapitres de ce volume (indiqués dans le titre) sont d'un intérêt incontestable pour le chimiste analytique professionnel, principalement ceux des chapitres I (la micro-analyse élémentaire, 138 pages de méthodologie extrêmement détaillée + 50 pages fournissant une liste de 1 421 références bibliographiques), II (l'étalonnage et les étalons en analyse chimique, 40 pages) et IV (analyse des gaz dans les métaux, 45 pages). Les sujets des chapitres III (séparation par les amalgames liquides, 30 pages) et V (électrochimie analytique dans les sels fondus, 65 pages) sont certainement d'un intérêt pratique beaucoup plus limité que les précédents, du moins pour ceux qui ont en vue la résolution des problèmes d'analyse. Le dernier chapitre en particulier donne une vue, tout à fait claire et pédagogique mais loin d'être exhaustive, sur les possibilités d'application des méthodes électroanalytiques dans les sels fondus, milieu que l'on choisit bien rarement pour effectuer des analyses.

L'ouvrage de Wilson et Wilson, dans son ensemble, est certainement l'un des deux ou trois traités de chimie analytique descriptive que doit posséder tout laboratoire spécialisé dans ce domaine, et plus spécialement dans les aspects appliqués à l'analyse chimique, compte tenu de la somme de connaissances et d'informations qui s'y trouvent rassemblées. Au surplus, l'édition en est extrêmement soignée, la présentation est excellente et commode pour l'utilisateur.

B. Tremillon.

### *The quantum principle : Its interpretation and epistemology,*

par Jegdish Mehra,

publié par Reidel, Dordrecht, 1974 ; 132 p. ; U.S. \$ 16,50.

Ce livre contient une intéressante présentation des diverses interprétations qui ont été données de la mécanique ondulatoire. Celle de l'École de Copenhague reposant sur le principe de complémentarité est discutée en détail. L'interprétation statistique et les modèles à paramètres cachés sont également assez bien évoqués dans leur



contradiction avec le théorème de Von Neumann démontrant leur impossibilité. L'auteur met bien en lumière les deux tendances qui se sont manifestées : interpréter le monde corpusculaire à partir des concepts acquis par l'étude des objets macroscopiques ou interpréter le monde macroscopique à partir de concepts spécifiques du monde corpusculaire.

La position positiviste est brièvement analysée et le livre se termine par un examen du rôle que la mécanique quantique pourrait jouer dans l'explication de la vie.

L'ouvrage peut être recommandé à ceux qui ont déjà une connaissance préalable des problèmes exposés. Il peut alors les aider à compléter leur connaissance, à en faire la synthèse.

On peut regretter que certaines interprétations ne soient pas ou peu analysées : je pense à la théorie de la double solution de de Broglie, aux travaux de Ballentine, à la problématique opérationnaliste du groupe de Piaget.

R. Daudel.

**Advances in chromatography. Vol. 13,**  
par J. C. Giddings, E. Grushka, R. A. Keller et J. Cazes,  
publié par Marcel Dekker, inc. New York, 1975 ; 376 p. ;  
\$ 28,50.

*Advances in chromatography* rassemble depuis de longues années des articles sur des sujets d'actualité dans le domaine des techniques chromatographiques. Ces articles sont dus aux créateurs ou aux inventeurs des techniques particulières ou à des savants de réputation internationale.

Le premier article est consacré aux aspects pratiques de la chromatographie employant un fluide dans le domaine supercritique comme gaz vecteur. Le fluide possède alors une énergie moléculaire de l'ordre de  $kT$  et un pouvoir dissolvant accru pour de nombreux solutés. Le coefficient de partage du soluté entre les deux phases diminue et par conséquent le temps de passage diminue aussi. Il est ainsi possible de séparer des molécules assez lourdes en un temps raisonnable. Les auteurs examinent les paramètres : nature du fluide, pression, température, etc... et les différentes parties de l'appareillage.

Le phénomène de la dispersion axiale est une sérieuse imperfection dans l'analyse des polymères par chromatographie d'exclusion appelée encore perméation de gel. Rappelons que cette dernière technique consiste à faire passer des molécules de tailles différentes à travers une couche de grains poreux constituant la phase stationnaire. Les molécules de petites tailles séjournent plus ou moins dans les pores alors que les grosses traversent directement la couche et sortent les premières. Mais même pour des molécules identiques, il y a une dispersion qui se traduit par un élargissement des pics. Les auteurs font une étude détaillée de ce phénomène et montrent comment il est possible d'en diminuer l'importance et comment on doit en tenir compte dans l'interprétation des chromatogrammes.

Le chapitre III est consacré à la chromatographie des fractions lourdes de distillation des pétroles. La C.P.G. a beaucoup apporté dans l'analyse des constituants des pétroles mais c'est surtout dans l'étude des fractions légères qu'elle se révèle très bien adaptée et a donné lieu depuis 1955 à de très nombreux travaux. Le problème est infiniment plus compliqué dans le cas des fractions lourdes parce que le nombre de constituants devient très considérable en même temps que le manque de volatilité s'oppose à l'emploi de la C.P.G. Les auteurs font le point de la question, donnent des schémas de séparations et examinent les différents types de chromatographies : adsorption, exclusion, échange d'ions, C.P.G.

Le chapitre IV concerne la détermination de l'énergie d'adsorption de l'entropie et de l'énergie libre des vapeurs sur des surfaces homogènes au moyen de la thermodynamique statistique par le Professeur G. Guiochon et ses collaboratrices C. Vidal-Madjar et M. F. Gonnord. Les auteurs exposent l'application des méthodes de la thermodynamique statistique au phénomène de l'adsorption, montrent ce que devient la fonction de partition dans l'état adsorbé et examinent les différents modèles. Les résultats des calculs sont confrontés avec les mesures expérimentales qui ont été particulièrement étudiées par les auteurs.

La détermination des coefficients d'adsorption et des vitesses d'adsorption sur des catalyseurs peut se faire par C.P.G. Les résultats peuvent être appliqués à des réacteurs. Il est ainsi possible d'étudier non seulement des adsorbants mais des systèmes en réaction. C'est ce qui fait l'objet du chapitre V.

L'ouvrage se termine par un article du Professeur D. A. Leathard sur l'analyse qualitative par C.P.G. L'exploitation des données de rétention est perfectionnée dans plusieurs directions : perfectionnement des détecteurs, de l'enregistrement et des méthodes de calcul. Les articles sont tous d'un très haut niveau théorique et pratique. Ils s'adressent plus à des praticiens expérimentés qu'à des débutants.

M. Durand.

**The starch industry,**  
par J. W. Knight,  
publié par Pergamon Press Ltd, Oxford.

J. W. Knight, dans un petit ouvrage très documenté, traite de l'amidon, sous toutes ses formes.

Outre une partie historique, il décrit la structure, les techniques de préparation et l'utilisation.

On trouve également un certain nombre d'informations relatives aux méthodes d'analyse et de contrôle, ainsi qu'un glossaire des termes utilisés.

Il s'agit d'un ouvrage de spécialiste qui regroupe en moins de 200 pages, des documents dispersés dans un grand nombre d'ouvrages traitant de la grande industrie.

J. Lebbe.

**Vibrational spectra and structure. Vol. 3,**  
par James R. Durig,  
publié par Marcel Dekker, New York, 1975 ; 327 p. ;  
\$ 29,75.

Le troisième volume du traité de spectrométrie de vibration édité par J. R. Durig s'adresse à des chercheurs confirmés et se présente comme une mise au point dans trois domaines très différents : l'application de la théorie des groupes aux molécules rigides et non rigides, l'analyse des structures des bandes de vibration-rotation dans l'infrarouge et l'étude des biopolymères par diffusion Raman.

Le premier chapitre, rédigé par P. R. Bunker, développe l'usage de deux types de groupes de symétrie : le groupe permutation-inversion et le groupe de symétrie moléculaire. Après les avoir définis, l'auteur les relie au groupe ponctuel plus familier aux spectroscopistes puis les utilise simultanément pour classer les niveaux rovibrationnels de molécules rigides simples (toupies symétriques et asymétriques). La suite du chapitre est consacrée à l'analyse des propriétés de symétrie des molécules non rigides et aux règles de sélection en absorption relatives à la rotation, la vibration et la torsion qui caractérise la non rigidité de la molécule. Des applications à l'étude des spectres de quelques molécules et la présentation de tables de caractères complètent ce chapitre d'un haut niveau théorique, qui suppose en particulier bien connues les solutions de l'hamiltonien de rotation.

Le second chapitre, écrit par J. Overend, fait le point sur les méthodes d'analyse des bandes d'absorption de ro vibration. Après une brève revue de l'état actuel de la technique d'acquisition des spectres (comparaison des disperseurs, usage des lasers accordables), l'auteur rappelle les expressions de l'énergie de vibration et de rotation, puis discute successivement les résonances vibrationnelles et rotationnelles. Il aborde ensuite le cœur du problème, c'est-à-dire l'analyse des spectres qui comporte deux étapes : l'attribution des raies aux différentes transitions et la détermination des paramètres moléculaires. Pour illustrer l'utilisation des ordinateurs en vue de l'attribution des raies, l'auteur présente la méthode proposée par Nakagawa, fondée sur la construction de diagrammes de Loomis-Wood. Cette partie ne paraît accessible qu'aux spectroscopistes spécialisés dans le domaine de la haute résolution.

Le troisième chapitre, écrit par G. J. Thomas, analyse l'ensemble des travaux effectués sur les biopolymères en spectrométrie Raman jusqu'en 1974. Après un rappel théorique sur l'effet Raman (non résonant et résonant) et sur la structure des biopolymères, l'auteur présente les résultats acquis dans trois domaines : les acides nucléiques et leurs dérivés, les protéines et enfin les autres macromolécules biologiques.

L'auteur dégage clairement l'intérêt du Raman pour la caractérisation des structures et l'étude des modifications de celles-ci selon les propriétés du milieu ; il insiste à juste titre sur le développement rapide du Raman résonant pour l'analyse de traces et l'étude des mécanismes de réactions localisées sur certains chromophores.

Seul ce dernier chapitre paraît accessible aux chimistes non au fait de la théorie de la vibration-rotation la plus raffinée.

P. Dizabo et J. P. Perchard.

**Toxicology annual 1974,**  
par Charles L. Winek et Sidney P. Shanor,  
publié par Marcel Dekker, New York, 1975 ; 323 p. ;  
\$ 29,50.

Cet ouvrage regroupe quatorze articles traitant de problèmes récents rencontrés en toxicologie.

Ils décrivent des résultats obtenus aussi bien dans les domaines de la pharmacologie, de la toxicologie vétérinaire, des drogues fortes, du cabanis.

En particulier on y trouvera un tableau particulièrement intéressant donnant les teneurs du sang pour un grand nombre de produits correspondant à un usage thérapeutique normal mais également les teneurs conduisant à des intoxications et même les teneurs létales. D'autre part, deux articles traitent d'une méthode d'analyse générale et d'une éventuelle synthèse post-mortem de l'alcool.

Cet ouvrage particulièrement bien fait devrait rendre de très grands services au spécialiste de la toxicologie moderne.

J. Lebbe.

**Analytical aspects of mercury and other heavy metals in the environment,**  
par Roland W. Frei et Otto Hutzinger,  
publié par Gordon and Breach, Londres, 1975; 196 p.;  
£ 8,50.

Les auteurs présentent une série d'articles publiés dans les revues *International journal of environmental and analytical chemistry* et *Toxicological and environmental chemistry reviews*, relatifs à la présence dans l'environnement de métaux toxiques, comme le mercure, le plomb, le cadmium, l'antimoine.

Les articles, en question, traitent du mode de prélèvement, des méthodes d'analyse, et discutent des résultats obtenus.

Cet ouvrage sera particulièrement utile à tous les chercheurs qui ne disposent pas de la collection complète des revues dont les articles sont extraits, revues, qui malheureusement ne se trouvent pas souvent dans les bibliothèques scientifiques.

J. Lebbe.

**Monographs in modern chemistry. Vol. 4: Low energy electrons and surface chemistry,**  
par G. Ertl et J. Küppers,  
publié par Verlag Chemie, Weinheim, 1974; 251 p.;  
D.M. 98; Vol. 5: <sup>13</sup>C N.M.R. spectroscopy,  
par E. Bretmaier et W. Voelter, 1974; 303 p.; D.M. 98;  
Vol. 6: Polymer spectroscopy,  
par Dieter O. Hummel, 1974; 401 p.; D.M. 125.

Dans la série de monographies publiée par Verlag Chemie sous la direction de H. F. Ebel, on trouve trois ouvrages consacrés à la physico-chimie. Ils permettent de se faire une première idée des caractéristiques et de l'intérêt présentés par cette collection, publiée en anglais mais écrite par des auteurs allemands.

Le premier livre a trait à un domaine en plein développement celui des *analyses de surface* (une collection uniquement consacrée à ce sujet est d'ailleurs annoncée chez Elsevier). D'une écriture homogène (les deux auteurs appartiennent au même Institut de l'Université de Munich), il passe en revue, de manière descriptive, et assez qualitative, les techniques d'étude mettant en jeu des électrons de faible énergie : spectroscopies Auger, de diffusion inélastique, de photo-électrons, d'émission de champ, de neutralisation des ions, diffraction des électrons lents, etc. Le tout est encadré de plusieurs chapitres de « généralités » : définition de la propreté d'une surface, description des méthodes de mesure du vide, de préparation des échantillons, d'analyse des énergies (on s'étonne de n'y pas trouver le spectromètre de masse quadripolaire qui connaît un très grand développement à cet usage); mesure du potentiel d'extraction d'une surface, absolue ou relative; analyse des vibrations et des effets de température en surface; application aux études de phases adsorbées et de réactions superficielles. L'ouvrage ne prétend pas être exhaustif (les données de base ne sont d'ailleurs pas systématiquement fournies, sinon parfois de manière malcommode tel le diagramme des niveaux d'énergies photoélectriques de la page 32) mais peut être utile pour une première prise de contact avec les nombreuses techniques utilisées et les nombreux phénomènes rencontrés.

Le deuxième des ouvrages passés en revue, dont les auteurs appartiennent au même Institut de l'Université de Tübingen, porte également sur un sujet en grand développement depuis 1970, la *R.M.N. du carbone 13*. Mais les ouvrages de référence en ce domaine sont déjà relativement abondants. Celui de Breitmaier et Voelter se distingue par une excellente introduction aux techniques, en particulier par un exposé très clair et bien illustré de la spectroscopie par transformée de Fourier, des possibilités de la double résonance — sous ses diverses formes — et de l'effet Overhauser correspondant, des mesures de temps de relaxation. Les auteurs se livrent ensuite à une discussion des facteurs structuraux et des facteurs de milieu des déplacements chimiques, des couplages et des temps de relaxation avant d'entamer une description détaillée des données disponibles sur les composés organiques et les produits naturels, présentés par familles avec près

de 100 pages de tableaux, des discussions sur les attributions structurales, leurs règles empiriques, leurs corrélations avec d'autres grandeurs physico-chimiques. La présentation est particulièrement détaillée dans le cas des produits naturels, qui intéressent plus spécialement les auteurs (un tiers des références sur ces produits portent leur signature). On ne trouve par contre aucune mention des composés organiques portant un atome autre que C, H, O, N, Hal, sans parler des organo métalliques.

Contrairement aux deux précédents, le volume sur la *spectroscopie des polymères* est l'ouvrage, composite, de divers auteurs, ouvrage issu d'un symposium tenu sur ce thème à Cologne en 1969. Il couvre donc son sujet de manière plus inégale; c'est ainsi que ne sont pas traités l'ultraviolet (qui permet cependant des études intéressantes ne serait-ce que, par fluorescence, sur la mobilité des polymères) ou la R.M.N. à l'état solide. De même, on passe d'une approche très qualitative à une mise au point très fouillée selon l'auteur. L'idée de rédiger sur le thème « polymères » un guide permettant d'introduire — fut-ce à un niveau descriptif — le lecteur à toutes les techniques spectroscopiques utiles n'ayant guère été exploitée jusqu'ici, l'ouvrage édité par D. Hummel présente cependant un intérêt indiscutable. Sur bien des points, néanmoins, on peut penser qu'il est perfectible. On trouvera successivement traitées :

la *spectroscopie de vibration* (analyse théorique des spectres des polymères ordonnés par H. Tadokoro et M. Kobayashi; applications spectrochimiques de l'infrarouge par D. O. Hummel; spectroscopie Raman par D. Hendra);

la *résonance magnétique nucléaire à haute résolution*, par E. Klesper et G. Sielaff, essentiellement celle du proton (alors qu'on sait combien la résonance du carbone-13 par transformée de Fourier — technique signalée en trois lignes — apporte aux études de polymères), avec une discussion détaillée à l'extrême des attributions de tacticité et des statistiques correspondantes. On regrettera au passage les reproductions de spectres souvent trop minuscules pour être vraiment utiles;

la *résonance paramagnétique électronique*, par H. Fischer et D. O. Hummel, présentée de manière très satisfaisante avec ses fondements, ses techniques et ses applications à l'étude de la radio-chimie, des mécanismes des radicalaires et du comportement mécanique des polymères;

la *spectrométrie de masse*, par D. O. Hummel, H. D. Schüddemage et K. Rübenacker, avec ses diverses méthodes d'excitation (en particulier après pyrolyse) et ses divers modes de rupture de chaînes.  
G. Mavel.

**Chemical analysis of organometallic compounds,**  
par T. R. Crompton,  
publié par Academic Press, London, 1974; Vol. II : 163 p.,  
£ 5,00; Vol. III : 211 p., £ 6,50; Vol. IV : 302 p., £ 9,40.

Ces ouvrages étant conçus dans le même esprit et se faisant suite, il est logique de les analyser ensemble, l'auteur, devant l'ampleur du travail à accomplir, ayant préféré le diviser en plusieurs volumes, pour traiter plus à fond chaque sujet.

Cette division est effectuée sur la base de la classification périodique. Le plan général est le suivant : pour chaque groupe : méthodes de dosage des métaux, puis des groupements fonctionnels, et enfin des organométalliques en tant que tels.

Le volume II concerne le groupe IV de la classification périodique. Quelques pages pour le groupe IVa : Ti, Zr, Hf, Th, et la majeure partie de l'ouvrage étant consacrée au groupe IVb : silicium. Les méthodes de dosage des éléments envisagent la présence simultanée P-Si, Al-Si, Ti-Si-P-Al, Sn-Si-Ti, par exemple. Pour le dosage des organosilicés eux-mêmes on envisage plusieurs méthodes : titrage en milieu non aqueux, chromatographie gazeuse, C.C.M., spectroscopie, etc. (plus de 500 références).

Le volume III poursuit le groupe IVb et est divisé en 3 chapitres, Germanium, Étain, Plomb.

Le volume IV passe au groupe V. Dans le Va : V, Nb, Ta, Pd, on ne connaît pas d'organométalliques. Dans le groupe Vb on distingue les phosphorés, très nombreux, puis les composés organiques de As, Sb et Bi, nettement moins abondants.

L'auteur tient compte de l'ensemble des techniques répertoriées dans la littérature, de la variété et de la complexité des types d'organométalliques pouvant exister pour chaque élément; c'est pourquoi une grande place est faite à la chromatographie gazeuse, et que l'on tient compte des spectres I.R., U.V., Raman, de la R.M.N., dans les méthodes d'analyse retenues, par exemple, que les dérivés organiques du silicium et du phosphore (esters des acides phosphorique, phospho-

reux phosphonique, phosphinique et phosphoneux, pesticides, etc... tiennent une grande place dans ces monographies, et qu'en dehors des méthodes de dosage proprement dites de ces corps, leur recherche dans l'environnement ou les milieux complexes (plastiques, bois, textiles par exemple) est prise en considération.

On ne se contente pas de donner un principe de dosage et renvoyer à une référence bibliographique, mais de nombreux modes opératoires sont décrits.

La bibliographie est très abondante et envisage aussi bien les publications en langue anglaise qu'en français, allemand, italien, néerlandais. Cet ensemble paraît très complet et constitue un bon outil de travail.

S. Courtecuise.

***Charged and reactive polymers. Vol. 1 : Polyelectrolytes, par Éric Sélégnny, publié par D. Reidel, Dordrecht, 1974; 533 p.; cloth Dfl. 160.***

Ce livre contient sous forme d'articles 27 communications présentées lors des journées d'études organisées en juin 1972 en France par l'Institut d'Études Avancées sur les polymères chargés et réactifs, sous les auspices de la Division des Affaires Scientifiques de l'O.T.A.N., du C.N.R.S., de la D.G.R.S.T. et de l'Université de Rouen.

La plupart des articles contenus dans ce volume se rapportent à des problèmes d'ordre fondamental de la chimie-physique des polyélectrolytes en solution et ont été écrits par des scientifiques ayant acquis une notoriété dans cette discipline.

Les contributions placées en tête du livre sont consacrées à l'étude théorique des polyélectrolytes. Elles sont suivies par des travaux qui se rapportent aux propriétés d'équilibre et qui comparent les résultats expérimentaux aux résultats que prévoient les théories existantes. Viennent ensuite des contributions qui rendent compte des multiples aspects des phénomènes de transport et des phénomènes de non-équilibre.

Les techniques expérimentales classiques telles que la viscosimétrie et la potentiométrie ainsi que les méthodes plus récentes de spectrométrie d'absorption et de résonance sont utilisées pour caractériser les polyélectrolytes.

Quelques contributions sont plus particulièrement consacrées à l'étude des membranes ioniques et aux problèmes rencontrés dans d'autres disciplines faisant appel aux polymères chargés telles que l'enzymologie et la photo-chimie.

L'étude des polyélectrolytes a suscité ces dernières années un intérêt grandissant auprès des scientifiques d'origines très différentes qu'ils soient chimistes, physicochimistes, biochimistes, biophysiciens ou biologistes moléculaires, de sorte qu'on ne peut qu'apprécier l'initiative prise par les éditeurs de ce livre.

R. Dick.

***Charged and reactive polymers. Vol. II : Polyelectrolytes and their applications, par Alan Rembaum et Éric Sélégnny, publié par D. Reidel, Dordrecht, 1975; 343 p.; Dfl. 115.***

La majeure partie de ce livre se compose d'exposés présentés à l'occasion d'un symposium tenu à l'Institut de Technologie de Californie les 23, 24 et 25 mai 1973.

La première partie du livre, intitulée *Propriétés générales et synthèses* rassemble les contributions consacrées à l'étude des propriétés des polyélectrolytes et notamment des facteurs qui influencent les conformations des chaînes de polymères chargés de solution. On y trouve également des travaux sur les colloïdes à charge stabilisée, sur les

polyélectrolytes à action catalytique et sur les polyélectrolytes à propriétés adhésives.

La deuxième partie intitulée *Biomédecine* intéresse plus spécialement les scientifiques qui effectuent des recherches sur le cancer. Elle contient 7 contributions qui apportent des informations récentes sur les propriétés et les effets biologiques de polyélectrolytes naturels bien connus tels que l'héparine et l'A.D.N. et de polymères récemment développés tels que les pyranes et les polyionènes. Les effets des polyanions et des polycations sur les cellules normales et transformées ainsi que sur les récepteurs à base d'acétylcholine y sont décrits.

La troisième partie intitulée *Épuration de l'eau, récupération du pétrole et réduction du frottement* traite de problèmes qui concernent l'environnement et les sources d'énergie. Les principaux sujets traités sont : la purification de l'eau à l'aide de fibres creuses en polyacrylonitrile imprégnées par une résine ionique, la préparation de membranes chargées destinées à l'osmose inverse, l'élimination des acides minéraux à l'aide de résines en polyamine, la réduction de frottement au moyen de polyélectrolytes de fortes masses moléculaires, la rétention des polymères dans les milieux poreux.

Ce livre est destiné aux physiciens, aux chimistes des polymères et aux biochimistes.

R. Dick.

***Gmelin handbook of inorganic chemistry. Index des formules de Ac à Au. 8<sup>e</sup> édition, publié par le Gmelin Institute for Inorganic Chemistry of the Max Planck Society, en anglais, broché; 1975; 254 p.; D.M. 432 ou U.S. \$ 185,80.***

La quantité d'informations dont on dispose dans les Gmelin handbooks est si considérable qu'il est de plus en plus indispensable d'avoir un moyen rapide et commode de retrouver celle que l'on cherche précisément. C'est cette raison qui a poussé le « Gmelin Institute » à doubler la vieille formule d'un index associé à l'ensemble des volumes traitant d'un élément donné, par un index unique pour l'ensemble des ouvrages de la 8<sup>e</sup> édition. Cet index comprendra 12 volumes dont celui-ci est le premier. Tant qu'à faire du nouveau, la rédaction a également substitué à la technique habituelle de composition à caractères moulés, une composition à l'aide d'un procédé optique ce qui permet alors de stocker le fichier que vous avez sous les yeux sur bande magnétique; l'ordinateur pourra alors automatiquement lui injecter toutes données à venir; ceci facilitera d'autant la mise à jour future, tout en laissant la porte ouverte à l'utilisation automatique de ces données pour tout autre usage souhaité ne serait-ce que la future documentation électronique entièrement automatique.

L'index que nous analysons fait appel à la logique et à la plus grande simplicité; il comprend 4 colonnes : dans la première on trouve la formule brute, les éléments composant la molécule étant rangés par ordre alphabétique et sans préférence même pour C ou H; dans la seconde, la formule de cette même molécule est écrite de façon à faire apparaître ses caractéristiques chimiques propres et telle qu'on l'a écrite dans la collection; les troisième et quatrième colonnes précisent le ou les pages des Handbooks où il en est question et le tome lui-même dans lequel il faut chercher, soit qu'il s'agisse d'un volume de la série principale, d'un supplément à celui-ci, d'un appendice ou d'un nouveau supplément.

Le travail entrepris dans cette nouvelle direction donne aux chimistes une meilleure voie d'accès à la multitude d'informations contenues dans les Handbooks. Il lui permet de mieux en profiter et plus rapidement qu'il s'agisse des connaissances acquises ou de la bibliographie. On ne peut que féliciter le Gmelin Institute de s'être engagé dans cette voie faisant preuve d'un esprit remarquable de prospective et d'initiative scientifique. Maintenant si l'on objecte qu'un tel index est cher, combien d'heures économisera-t-il à l'utilisateur!

G. Pannetier.



# Communiqués et informations

## Séminaires de l'École Normale Supérieure

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

Mardi 18 mai 1976, M. P. Le Perche (Laboratoire des carbocycles, Université de Paris XI) :

*Formation de liaisons C-C par voie thermique : ène-réaction des composés carbonyles non saturés (domaine d'application, stéréochimie, régiosélectivité).*

Mardi 1<sup>er</sup> juin 1976, M. D. Samain (Laboratoire de chimie écologique I.N.R.A.-C.N.R.S.) :

*Hétérocycles azotés de lépidoptères.*

## Communiqué de l'A.F.D.A.C.

L'Association Française de Documentation Automatique en Chimie vous invite à participer à ses démonstrations de recherche documentaire dans le domaine de la chimie pharmaceutique, organisée dans ses locaux le mercredi 19 mai et le mardi 25 mai 1976 à 14 heures. Au programme :

- Présentation de l'A.F.D.A.C. et de ses services.
- Description des fonds documentaires accessibles.
- Démonstration de recherche bibliographique automatisée.

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

Les séminaires ont lieu, à l'École, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie (Paris 5<sup>e</sup>), Amphithéâtre B :

Jeudi 20 mai 1976, à 16 h 30, M. C. Benezra (Université Louis-Pasteur, Strasbourg) :

*Cycloaddition dipolaires 1,3 avec des diazométhylphosphonates.*

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

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

Mardi 1<sup>er</sup> juin 1976, à 16 heures, M. le Professeur W. Oppolzer (Université de Genève, Département de chimie organique, 30, quai de l'École de Médecine, 1211 Genève 4, Suisse) :

*Réactions pérycycloiques intramoléculaires dans la synthèse organique.*

Mercredi 30 juin 1976, à 11 heures, M. le Professeur A. L. de Weck (Inselspital Bern,

Institut für Klinische Immunologie, 3010 Berne, Suisse) :

*Préparation et propriétés biologiques d'anticorps spécifiques contre les lymphokines de cobaye.*

Jeudi 15 juillet 1976, à 11 heures, M. le Professeur Andrew S. Kende (College of Arts and Science, The University of Rochester, Rochester, N.Y. 14627, U.S.A.) :

*Synthetic and stereochemical studies of antileukemic lignan lactones.*

## Colloque sur l'utilisation de bases de données en conversationnel

Ce colloque organisé par la Commission « Information et documentation » de l'Association Nationale de la Recherche Technique se tiendra le jeudi 3 juin 1976, à la Bibliothèque Port-Dieu, 30, boulevard Vivier-Merle à Lyon (69003).

L'interrogation de fichiers en conversationnel permet à l'utilisateur d'accéder en permanence à des millions de références en l'espace d'un instant. Tous les services de documentation doivent être très attentifs au développement de cette technique.

D'autre part, le développement des réseaux de télécommunications doit permettre aux utilisateurs français d'interroger un grand nombre de fichiers dans des conditions intéressantes.

Ces différents thèmes seront développés lors de la Journée du 3 juin 1976. Les exposés et les discussions permettront de répondre aux problèmes actuellement posés par l'utilisation de ces systèmes.

Des démonstrations d'interrogation à partir de terminaux illustreront de façon vivante l'intérêt de ces techniques.

Pour renseignements et inscription, s'adresser à M. Marx, A.R.N.T., 101, avenue Raymond-Poincaré, 75116 Paris. Tél. 553.40.36 et 553.40.67.

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

Ce colloque, organisé par la Société Chimique de Belgique et le Groupement Français des Polymères, se tiendra du 8 au 11 juin 1976 à Louvain-la-Neuve et comportera des conférences plénières, des communications et des tables rondes.

La deuxième circulaire et le bulletin d'inscription peuvent être obtenus à l'adresse suivante : M. le Professeur J. P. Mercier, Laboratoire des hauts polymères U.C.L., place Croix-du-Sud, 1, 1348 Louvain-la-Neuve. Tél. : 010/41.81.81.

## Conférences EUCHEM 1976

Sujet	Date	Pays	Organisateurs
Electroanalytical Chemistry	26-29 avril	Suède (Skokloster, nr Uppsala)	Prof. B. A. V. Nygard, Institute of Chemistry University of Uppsala, P.O. Box 531, 5-751 21 Uppsala, Sweden Prof. P. S. O'Colla, Department of Chemistry, University College, Galway, Ireland
Synthesis and Modification of Oligo- and Polysaccharides	6-8 juillet	Irlande (Galway)	Prof. P. S. O'Colla, Department of Chemistry, University College, Galway, Ireland
Hyperbases in Elimination and Carbonion Stereochemistry	13-16 sept.	France (Pont-à-Mousson, Nancy)	Prof. P. Caubère, Laboratoire de chimie organique, Case Officielle 140, 54037 Nancy
	9-15 mai	Suisse (Burgenstock)	Prof. A. R. Battersby, University, Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, UK
Bio-organic Chemistry	14-17 mai	Grande-Bretagne (Gregynog, Wales)	Prof. A. H. Jackson, Department of Chemistry, University College, P.O. Box 78, Cardiff CF1 1XL, UK
Energy migration within crystalline solids and across their surface	22-23 sept.	Irlande (Cork)	Prof. J. Cunningham, Department of Chemistry, University College, Cork, Ireland
Chemistry of Interfaces	26-30 avril	France (Port-Barcares)	Prof. Lisbeth Terminassiah-Saraga, Département de physico-chimie des surfaces et des membranes, Faculté de Médecine, 45, rue des Saints-Pères, 75006 Paris
Singlet-oxygen Reactions with Polymers	2-4 sept.	Suède (Stockholm)	Prof. B. Ranby, Department of Polymer Technology, The Royal Institute of Technology, Fack, S-100 44 Stockholm 70, Sweden
Synthesis in Organic Fluorine Chemistry	27-30 juin	France (Menton)	Prof. R. Lichtenberger, Direction de la Recherche, Produits Chimiques Ugine Kuhlmann, 41, rue Pergolèse, 75116 Paris
Organic Liquids Structure, Dynamics and Chemical Properties	4-9 avril	Allemagne Fédérale (Schloss Elmau, nr Mittenwald)	Prof. E. Lippert, Technische Universität, Strasse Des 17 juni 135, 1000 Berlin 12, Federal Republic of Germany
Molten Salts	29 août-6 sept.	Pays-Bas (Noordwijk)	Prof. J. A. Ketelaar, Laboratory of Electrochemistry, University of Amsterdam, Nieuwe Achtergracht 166, Amsterdam-C, The Netherlands
Induction-coupled Plasmas	9-11 juin	Pays-Bas (Noordwijk)	Prof. L. De Galan, Delft University of Technology, Jaffalaan 9, Delft 8, The Netherlands

### Journées « Portes ouvertes » de la Société Française de Céramique

La S.F.C. organise les 22 et 23 juin 1976 deux journées « Portes ouvertes » sur le thème : *Moyens actuels de recherches.*

#### 22 juin (après-midi)

Tables rondes : 4 exemples concrets de l'apport de ces moyens dans la résolution des problèmes industriels.

#### 23 juin (de 9 à 17 heures)

Visite libre de la S.F.C.

Illustration des domaines d'emploi des appareillages.

Explications données sur place par les ingénieurs et les techniciens.

Société Française de Céramique, 23, rue de Cronstadt, 75015 Paris. Tél. : 532.58.40.

### 95<sup>e</sup> Congrès de l'A.F.A.S.

Le 95<sup>e</sup> Congrès de l'Association Française pour l'Avancement des Sciences se tiendra à Marseille (U.E.R. de Luminy) du 5 au 10 juillet 1976.

Ce congrès a pour objectif majeur de rassembler autour du thème : *Expansion et qualité de la vie*, les représentants des milieux socio-économique, culturel et scientifique préoccupés par cette question d'actualité.

Ce sera l'occasion de faire connaître la contribution de la communauté scientifique française, et plus spécialement celle de la Région Provence-Côte-d'Azur, à la recherche d'un développement plus harmonieux.

Il est préparé par un Comité local placé sous la présidence de M. Jean-Marie Perès, Membre de l'Académie des Sciences.

Pour tous renseignements : 95<sup>e</sup> Congrès de l'A.F.A.S., U.E.R. de Luminy, 70, route Léon-Lachamp, 13288 Marseille Cedex 2.

### Symposium international sur les macromolécules

Ce symposium, organisé sous l'égide de l'IUPAC, aura lieu du 17 au 22 juillet 1977 à Dublin. Les quatre thèmes retenus sont les suivants :

Polymérisations homogènes par les anions, zwitterions et complexes de coordination. Structure fine des polymères (biopolymères y compris).

Polymères utilisés comme réactifs et catalyseurs.

Chimie des polymères et applications industrielles.

Pour tous renseignements : Symposium Officer, Macro Dublin 77, Institute of Industrial Research and Standards, Ballymun Road, Dublin 9, Ireland. Tél. Dublin 370 101.

### VI<sup>e</sup> Symposium de photochimie de l'IUPAC

Ce symposium se tiendra, à Aix-en-Provence, du 19 au 24 juillet 1976. Quatorze conférences plénières et des séries de communications (d'une demi-heure chacune) sont programmées. Les soirées seront consacrées à des tables rondes sur des thèmes spécifiques. Pour s'inscrire, ou pour obtenir des renseignements complémentaires, s'adresser à J. Kossanyi, Laboratoire de chimie organique structurale, Bâtiment F, 8, rue Cuvier, 75005 Paris.

### VII<sup>e</sup> Colloque des chimistes théoriciens d'expression latine

Ce Colloque se tiendra à Wépion du 24 au 27 août 1976. Le thème choisi pour la réunion est le calcul des hypersurfaces d'énergie potentielle qui débouche naturellement sur l'analyse conformationnelle,

l'étude des complexes moléculaires et la réactivité chimique.

Tous les chimistes théoriciens sont cordialement invités à cette réunion.

Pour tous renseignements, s'adresser à M. le Professeur G. Leroy, Laboratoire de chimie quantique, U.C.L., Bâtiment Lavoisier, Place Louis-Pasteur 1, 1348 Louvain-la-Neuve.

### Méthodes du génie chimique

C'est le thème du numéro du mois de mai 1976 de la revue « Annales des mines » qui paraîtra vers le 15 du mois. Le sommaire est le suivant :

*Avant-propos,*

par H. Renon (Professeur à l'École des Mines de Paris).

*La science des procédés de transformation de la matière,*

par P. Le Goff (Professeur à l'École des Industries chimiques de Nancy).

*Le génie chimique, outil de mise au point de procédés pour l'industrie du pétrole,* par P. Trambouze (Directeur du Centre d'études et de développement industriels de l'Institut Français du Pétrole).

*Les applications des procédés à membranes,* par M. Ruaud (Centre de recherches des Carrières, Société Rhône-Poulenc Industries).

*La production de styrène par déshydrogénation de l'éthylbenzène,*

par A. Portes (CdF Chimie).

*Le taux de croissance dans les procédés d'épuration : application aux lits bactériens,* par P. H. Brouzes (Chef du Service pollution des eaux, IRCHA).

*Traitement d'effluents d'usines de pâte à papier par ultrafiltration,*

par M. Pichon, E. Muratore et P. Monzie (Centre technique de l'Industrie des papiers cartons et celluloses).

*Les minerais non bauxitiques dans l'industrie de l'aluminium,*

par M. Mercier (Directeur du Centre d'études de l'alumine, Aluminium Pechiney).

**A Gonfreville une technique originale : le polyéthylène basse densité,**  
par Ph. de l'Esquen et J. Puechal (Société ATO Chimie).

**Distribution des temps de séjour dans les fours de verrerie à feu continu,**  
par G. Nogard (Service central de recherche, Saint-Gobain Industries).

**Procédés de réformage de la Société A.P.C. pour la fabrication de l'ammoniac,**  
par J. Richez (Département « Procédés », Société A.P.C.).

**Séparation des isotopes de l'uranium par diffusion gazeuse,**  
par M. Mezin (Commissariat à l'Énergie Atomique).

Le prix de ce fascicule est de 23 F. Pour tous renseignements s'adresser au GEDIM, 19, rue du Grand-Moulin, 42029 Saint-Étienne Cedex. Tél. : (77) 32.46.13.

## Prix pour la recherche sur la leucémie

Le Prix pour la recherche sur la leucémie des Œuvres de l'Ordre de Saint-Jean de Jérusalem a été décerné, cette année, à M. Pierre Potier, Directeur de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles du C.N.R.S. à Gif-sur-Yvette, pour son travail sur « La hémisynthèse des alcaloïdes de la pervenche ».

## Bourses de pharmacologie IAMOV 1976-1977

La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique poursuit cette année son programme de bourses de formation et de perfectionnement pluridisciplinaire dans les domaines de la pharmacobiochimie et de la pharmacoclinique.

Ces bourses d'une durée d'un an, renouvelables sont destinées à constituer soit un complément, soit une réorientation de la formation de recherche des boursiers. Elles s'adressent :

soit à de jeunes médecins ou pharmaciens ;  
soit à des ingénieurs ;  
soit à des scientifiques (3<sup>e</sup> cycle, Docteur ès sciences).

Date limite du dépôt des candidatures : 1<sup>er</sup> juin 1976.

Date de prise d'effet à partir du 1<sup>er</sup> janvier 1977.

Pour tous renseignements complémentaires et dépôt de candidatures s'adresser à : Mlle A. Gaillard, Bourses IAMOV 1976-1977, DGRST, 35, rue Saint-Dominique, 75700 Paris. Tél. 551.74.30, poste 517.

## Enseignements pratiques sur la méthodologie des glucides libres et conjugués

Le Laboratoire de chimie biologique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille I organise, comme chaque année, en septembre 1976, un enseignement sur les glucides libres et conjugués, donné dans le cadre des activités du Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 217 (Biologie physico-chimique et moléculaire des glucides libres et conjugués). Le nombre de participants est limité à 15. Les enseignements sont essentiellement pratiques. Ils comportent néanmoins quelques exposés

généraux et des séminaires. Ils concernent les thèmes suivants :

*Dosages colorimétriques, chromatographiques et électrophorétiques des monosaccharides neutres, des osamines, des acides uroniques et des acides sialiques. Coupures chimiques des chaînes polysaccharidiques (hydrolyse acide ménagée ; acétolyse ; hydrazinolyse-diazotation ; dégradation de Smith).*

*Glycosidases (isolement ; détermination des activités glycosidasiques ; utilisation dans l'étude de la structure des glycoconjugués). Perméthylation et identification des éthers méthyliques des monosaccharides.*

*Procédés de détermination des points d'attache glycannes-protides.*

*Préparation des glycoprotéines et des glycopeptides. Isolement des glucides libres des milieux biologiques.*

*Biomembranes : isolement ; étude des enzymes membranaires et des glycoconjugués.*

*Biosynthèse des glycoconjugués.*

### Modalités pratiques

Dates des enseignements : 13-25 septembre 1976.

Horaires : 8 h 30-12 h 30 et 14 h-19 h. Conférences et séminaires facultatifs.

Date limite d'inscription : 10 juillet 1976.

Frais d'inscription : 1 200 F (+ 10 % dans le cadre de la formation permanente).

Frais de séjour à prévoir en sus : 25 F par nuit (en Résidence universitaire) + 20 F pour les repas.

Pour tous renseignements, s'adresser à : M. J. Montreuil ou Mlle G. Spik, École d'automne 1976, Université des Sciences et Techniques de Lille I, Laboratoire de chimie biologique, B.P. n° 36, 59650 Villeneuve d'Ascq (France). Tél. : (20) 56.92.00, poste 24.55.

## Stages de formation continue

### Stage organisé par l'Université du Haut-Rhin

Le C.E.R.F.A. (Centre d'Enseignement et de Recherche en Formation d'Adultes) de l'Université du Haut-Rhin, organise pour la troisième année consécutive un stage sur le thème : *Entartrage, corrosion et traitements d'eau.*

Il a pour objectifs de définir la nature, l'origine, les conséquences des différentes déficiences provoquées par l'eau dans les installations sanitaires et de chauffage ainsi que les remèdes qui peuvent être appliqués.

Bien que destinée à des non-spécialistes, cette formation vise à donner une vue d'ensemble et des connaissances suffisantes pour permettre une appréciation de la nature et de la gravité des risques à envisager et également un choix parmi les précautions à prendre.

Cette action concerne les personnes ayant une responsabilité dans la conception, la réalisation et l'entretien des installations de chauffage et de distribution d'eau sanitaire dans les immeubles d'habitation.

La durée du stage est de quatre jours (8-11 juin 1976).

Le prix est de 1 200 F par auditeur (4 repas de midi et documentation comprise).

Pour tous renseignements : C.E.R.F.A., Université du Haut-Rhin, 61, rue Albert-Camus, 68093 Mulhouse Cedex. Tél. (89) 42.71.87.

## Stages organisés par le Centre de perfectionnement des Industries Chimiques de Nancy

On trouvera ci-dessous les cycles organisés en automne-hiver 1976.

Bases scientifiques du génie chimique

Sous le patronage de l'Union des Industries Chimiques : lundi 27 septembre-vendredi 1<sup>er</sup> octobre 1976.

Lutte contre la pollution des eaux

Lundi 4 octobre-vendredi 8 octobre 1976. Réacteurs gaz-liquide et absorbeurs

Lundi 11 octobre-vendredi 15 octobre 1976. Bases de la chimie macromoléculaire

Lundi 18 octobre-vendredi 22 octobre 1976. Distillation

Avec la collaboration de l'Institut Français du Pétrole : lundi 25 octobre-vendredi 29 octobre 1976.

Réacteurs catalytiques à lit fixe

Lundi 15 novembre-vendredi 19 novembre 1976.

Lutte contre la pollution de l'air

Lundi 22 novembre-vendredi 26 novembre 1976.

Vaporisation-condensation

Lundi 29 novembre-vendredi 3 décembre 1976.

Méthodes, concepts et modèles

en cinétique chimique

Lundi 6 décembre-vendredi 10 décembre 1976.

Échange d'ions

Lundi 13 décembre-vendredi 17 décembre 1976.

Économies d'énergie

dans les procédés industriels

Sous le patronage de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et de l'Agence pour les économies d'énergie : lundi 24 janvier-vendredi 28 janvier 1977. Pour tous renseignements : Bâtiment E.N.S.I.C., rue Déglin, 54042 Nancy Cedex. Tél. : (28) 24.07.22.

## Appel d'offres 1976 de l'Action Complémentaire Coordonnée « Processus sélectifs en chimie organique et minérale »

La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique crée une Action Complémentaire Coordonnée intitulée : « Processus sélectifs en chimie organique et minérale ».

Par cette action, la D.G.R.S.T. désire susciter la découverte ou l'amélioration de procédés en chimie moléculaire (organique et minérale) permettant de réaliser la transformation de la matière avec une sélectivité accrue : réactions nouvelles, plus rapides, plus faciles à mettre en œuvre. Le résultat global devra contribuer à la diversification des matières de départ, à des économies de temps, de matériel, de matières premières et d'énergie, à la réduction des nuisances...

Cette action intéresse notamment le secteur de la chimie fine qui requiert des techniques de synthèse élaborées pour préparer des substances répondant à ses besoins propres ou à ceux de domaines frontiers : parachimie, pharmacie, phytosanitaire, industries agro-alimentaires... Elle couvre également le domaine de la synthèse des grands inter-



médiaires préparés le plus souvent à partir de matières premières d'origine extranationale et où la compétition internationale impose la recherche de procédés de synthèse plus économiques.

Cette action poursuit, en les élargissant, les recherches déjà entreprises dans le cadre de l'Action Concertée « Activation sélective en chimie organique ».

## Thèmes de recherches

### 1. Méthodes catalytiques de synthèse mettant en jeu les divers types de catalyseurs :

- catalyseurs hétérogènes, en général inorganiques,
- catalyseurs de coordination, en général organométalliques,
- catalyseurs organiques (enzymes solubles ou insolubilisées, modèles, etc.),
- catalyseurs acido-basiques.

Le Comité apportera son soutien à des recherches envisagées sous l'aspect « sélectivité, activité, stabilité des catalyseurs » pour des réactions présentant un intérêt industriel actuel ou potentiel :

- Étude de réactions nouvelles ou emploi de catalyseurs nouveaux en vue de changer ou d'améliorer notablement les voies de production actuelles ou de permettre l'obtention de nouveaux produits.
- Étude du mécanisme d'action de catalyseurs présentant un intérêt industriel (les études physico-chimiques de catalyseurs, indépendantes de toute application ne seront pas retenues).

### 2. Méthodes non catalytiques : chimiques, photochimiques et électrochimiques.

**Chimiques :** Nouveaux agents de synthèse et nouveaux milieux réactionnels (hyperacides, hyperbases, milieux sels fondus, milieux biphasiques, milieux solides) en vue de réaliser des réactions plus régio et stéréosélectives et de raccourcir les synthèses multistades.

**Photochimiques :** Nouvelles réactions photochimiques; oxydations et oxygénations photochimiques; photodégradation contrôlée; réactions sélectives accélérées par un rayonnement en vue de séparation ou d'enrichissement isotopique; photocatalyse.

**Électrochimiques :** Oxydations et réductions électrochimiques sélectives, couplages, catalyse homogène et hétérogène des réactions électrochimiques, catalyse électrochimique des réactions chimiques, photoélectrochimie préparative.

Comme on le voit ci-dessus, le Comité examinera toute proposition originale associant deux ou plusieurs méthodes d'activation.

Il convient de rappeler qu'une préoccupation constante de la D.G.R.S.T. est de voir les laboratoires de compétences complémentaires regrouper leurs idées et leurs efforts sur un programme commun où le rôle de chaque partenaire devra être défini avec précision (rédaction d'une demande d'aide unique, désignation d'un maître d'œuvre et répartition du programme de recherches). Il est important de rappeler que ces regroupements doivent s'opérer spontanément et qu'ils doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires, y compris sur les questions de propriété industrielle, le Comité se limitant en la matière à suggérer les rapprochements souhaitables.

## Observations importantes

Les financements de la D.G.R.S.T. ne peuvent plus être utilisés dans le secteur public pour rémunérer des contractuels à plein temps, à l'exception des personnels hors statuts payés sur l'enveloppe-recherche avant le 31 décembre 1975. D'autre part, les vacations sont strictement limitées à 6 000 F (hors charges sociales) par personne et par an.

Toute demande non signée par l'autorité responsable (Président d'Université, Directeur d'organisme) ou dont une confirmation signée ne parviendrait pas à la D.G.R.S.T. un mois après la date limite fixée pour la remise des propositions sera considérée comme irrecevable.

Date limite de dépôt : 16 juillet 1976.  
Nombre d'exemplaires à envoyer : 30.

Les demandes d'aide seront présentées selon un modèle normalisé fourni par la D.G.R.S.T., sans aucune couverture pour faciliter les manipulations et adressées à : Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Secrétariat de l'A.C.C. « Processus sélectifs en chimie organique et minérale ».

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

M. Lhomme, Conseiller scientifique et technique.  
M. Derai, Chargé de mission.  
Mme Kovacs, Assistante.

## Deuxième appel d'offres 1976 de l'Action complémentaire coordonnée « Énergie et génie chimique »

La Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique a créé une Action complémentaire coordonnée intitulée : « Énergie et génie chimique ». Par cette action, la D.G.R.S.T. se propose d'encourager des recherches visant à réaliser, à court et moyen terme, des économies de matière et d'énergie.

Les 4 thèmes suivants ont été retenus :

### 1<sup>er</sup> thème :

#### Les réacteurs chimiques

Le réacteur chimique est le cœur de tout procédé de transformation de la matière. Toute recherche ayant pour but d'améliorer les qualités d'un réacteur, notamment son rendement, sa sélectivité, sa stabilité de fonctionnement (capacité de résistance à toute perturbation extérieure), sa facilité d'automatisation et de réglage (démarrages et arrêts temporaires) concourt à diminuer l'énergie consommée dans le procédé.

Le moindre gain sur ces qualités, et notamment sur la sélectivité entraînera des économies importantes sur tous les appareils de fractionnement placés en aval du réacteur.

#### Le génie de la réaction chimique

Les propositions de recherche pourront concerner dans les domaines chimiques et biochimiques :

- le passage d'une opération discontinue à une opération continue;
- l'extrapolation à l'échelle industrielle;

- la mise au point de modèles simples et efficaces, permettant de mener à bien les deux opérations ci-dessus en économisant des installations pilotes coûteuses;
- la recherche des valeurs des paramètres opératoires (pression, température, concentration, débits, temps de passage, taux de recyclage) qui maximisent le rendement, la stabilité, la fiabilité, etc.;
- les diagnostics de mauvais fonctionnement dus à des perturbations de l'hydrodynamique : volumes morts, zones stagnantes, court-circuits (emploi de traceurs et exploitation des mesures);
- la commande automatique des réacteurs. Une attention particulière sera portée à l'étude des régimes transitoires avec pour objectif notamment d'en réduire la durée lors des phases de démarrage ou de changement de marche.

Les méthodes décrites ci-dessus sont très générales et pourront être appliquées à n'importe quel type de réacteur. Toutefois, la D.G.R.S.T. souhaiterait encourager spécialement les investigations dans les deux domaines suivants :

#### Le génie électrochimique

On sait que, depuis environ 50 ans, le génie chimique a surtout été développé par et pour l'industrie pétrochimique. Il serait sans doute très fructueux de transposer la méthodologie ainsi acquise, à l'étude des réacteurs électrochimiques. On peut citer notamment :

- Les grandes industries électrochimiques et électrométallurgiques.
- Le traitement des solutions diluées (dépollution et récupération des ions métalliques lourds).
- Les synthèses électro-organiques sélectives.
- Les systèmes de conversion directe d'énergie électrique en énergie chimique.

#### Le génie catalytique

On sait que la majeure partie des grands procédés de l'industrie chimique fait intervenir des réactions catalytiques. Les propositions devront concerner la mise en œuvre du catalyseur dans le réacteur :

- recherche du « meilleur » mode de mise en contact du fluide et du solide catalytique : lit fixe, lit fluidisé, lit dense mobile, etc.;
- recherche de la texture optimale du solide poreux (microporosité/macroporosité);
- amélioration de la résistance mécanique à l'écrasement sous charge et de la résistance à l'attrition en lit fluidisé ou en transport pneumatique;
- amélioration de la résistance à l'empoisonnement et au vieillissement au contact de charges réelles et de composition variable;
- optimisation de cycles de travail/régénération;
- modélisation et calcul des réacteurs catalytiques.

#### Remarque

Les études sur la structure des électrodes et des catalyseurs solides, leur mode d'action, la cinétique et le mécanisme des réactions électrochimiques et catalytiques ne pourraient être retenues qu'à la double condition :

- qu'elles ne soient pas du ressort du Comité « Processus sélectifs en chimie organique et minérale »;
- qu'elles s'inscrivent dans un projet plus vaste sur l'optimisation énergétique du procédé et contribuent directement à ce projet.

## 2<sup>e</sup> thème : Le fractionnement des mélanges moléculaires

### 2.1. Opérations de transfert de matière entre phases

Les procédés de fractionnement actuellement les plus employés dans l'industrie sont basés sur des transferts de matière entre phases (distillation, extraction liquide-liquide, adsorption gaz-liquide, adsorption, cristallisation-fusion, sublimation, échange d'ions, etc.). Le fractionnement est dû, en partie, à un facteur d'équilibre (équilibre de partage entre phases favorable à l'un des constituants), en partie à un facteur cinétique (les divers constituants ont des vitesses différentes de transport, par diffusion moléculaire ou turbulente). Cette cinétique de transfert est généralement d'autant plus rapide que l'on dégrade plus d'énergie mécanique dans le système.

La D.G.R.S.T. se propose d'encourager les recherches ayant pour objet de comprendre où et comment se fait cette dégradation d'énergie mécanique (chute de pression dans les colonnes à plateaux ou à garnissage, énergie et rotation ou de vibration des agitateurs dans les bacs mélangeurs-décanteurs, etc.) et en quoi cela contribue à améliorer la conception, le calcul et la conduite de l'appareil de fractionnement du mélange.

La D.G.R.S.T. est d'autre part intéressée par les travaux sur les « agents » de séparation qui déplacent sélectivement l'équilibre en faveur de certains constituants (solvants, absorbants, adsorbants sélectifs) et qui permettent d'ajuster à leurs valeurs optimales :

- La température et/ou la pression de travail;
- Les taux de reflux ou de recyclage;
- Le nombre d'étages dans les cascades.

### 2.2. Opérations de transport au sein d'une phase

Un deuxième ensemble de procédés consiste à placer le mélange à fractionner dans un champ de forces extérieures et à utiliser le fait que les mobilités des divers constituants dans ce champ sont différentes. Les procédés diffèrent suivant la nature de la différence de « potentiel » appliquée, par exemple :

- potentiel électrique : électromigration, électrophorèse, électrodialyse;
- potentiel pression : osmose inverse, perméation fractionnée;
- potentiel vitesse de rotation : centrifugation, etc.

La D.G.R.S.T. se propose d'encourager des recherches dans ces domaines, sous réserve qu'elles se rapportent à des opérations industrielles sinon existantes, du moins envisageables à court terme, par exemple des recherches de conception et d'optimisation de modules opérationnels à l'échelle pilote.

#### Remarque

Les travaux portant sur la recherche de nouveaux agents de séparation, tels que membranes perm-sélectives, solvants absorbants et adsorbants sélectifs... ne seront pas examinés, sauf si leur étude est incluse dans la recherche optimale de ces nouveaux agents, sous l'aspect énergétique. Ces études relèvent en effet normalement du Comité « Techniques physico-chimiques de séparation ».

## 3<sup>e</sup> thème : Les séparations : fluide/particules

Séparer un fluide des particules qu'il transporte en suspension est une opération très fréquente dans l'industrie chimique. Les procédés utilisés font appel à la gravité (sédimentation, décantation...), l'inertie (cyclones, centrifugeuses, coalesceurs...), une surpression (filtration, ultrafiltration...), un champ électrique (séparateurs électrostatiques...), etc.

L'efficacité de ces appareils et surtout leur rendement énergétique diminuent fortement quand les particules à séparer ont des diamètres de plus en plus petits. En effet quand le diamètre d'une particule devient inférieur à environ une dizaine de microns, ses propriétés de surface l'emportent sur ses propriétés de volume.

\* \*

Nous rappelons que pour ces trois thèmes les propositions pourront porter sur la modélisation des procédés et son application à l'extrapolation, la recherche des paramètres opératoires qui maximisent les rendements, la stabilité, la fiabilité, etc., les diagnostics de mauvais fonctionnement, la commande automatique, etc.

## 4<sup>e</sup> thème : L'eau comme vecteur industriel d'énergie

L'eau est de loin le fluide caloporteur le plus utilisé dans l'industrie. Du fait de sa pénurie sur certains sites industriels, l'eau doit être recyclée, ce qui augmente la vitesse d'encrassement des circuits.

On arrive ainsi, parfois, au fait que le dimensionnement et le choix des débits est presque exclusivement commandé par la qualité de l'eau.

Il en résulte des consommations d'énergie excessives et l'abandon de l'eau au profit de l'air, solution qui ne permet pas les récupérations de calories.

L'encrassement par les algues, les micro-organismes, la corrosion par les bactéries ferrugineuses ou sulfatoréductrices, etc. doivent donc être étudiées et une science de l'eau recyclée est à promouvoir pour substituer aux recettes empiriques une action scientifique dans ce domaine.

De même, le processus de dépôts minéraux peut être retardé ou contrarié par l'introduction de traces de produits freinant la croissance des cristaux ou diminuant leur adhérence...

Enfin des traitements de surface d'échange, certains choix de matériaux ou des dispositifs techniques peuvent être envisagés pour réduire sinon supprimer les effets nocifs du tartre, des algues, et des micro-organismes.

Ces exemples ne sont pas limitatifs. Cependant, ils prennent une importance notable du fait de l'usage général de l'eau comme fluide industriel et du développement prévisible de l'eau comme vecteur d'énergie pour la récupération des calories de bas niveau d'origine industrielle ou géothermique.

#### Remarques générales

- Les thèmes décrits ci-dessus ne sont pas limitatifs. Toute proposition originale qui entrerait dans le cadre général des économies d'énergie et de matières premières

dans les procédés chimiques industriels sera examinée également avec intérêt.

● Toute idée de nouveau procédé, aussi originale soit-elle, ne sera prise en considération que si elle s'appuie sur des essais exploratoires déjà effectués. De plus, la préférence sera donnée aux projets qui seraient applicables aux grands produits et aux réactions industrielles les plus importantes.

● On sait que la réduction de consommation d'énergie dans n'importe quel procédé industriel, impliquera presque nécessairement une augmentation des investissements. Il est important de connaître les coûts supplémentaires qui en résulteront. Il est donc conseillé aux demandeurs de fournir, soit par eux-mêmes, soit avec le concours de tiers, les caractéristiques mécaniques et les dimensions des appareils proposés et de donner une estimation au moins approximative de leurs coûts.

● Il n'est pas demandé aux contractants de tenir compte quantitativement du coût de l'énergie en fonction de sa « qualité ». Mais le comité attachera le plus d'intérêt aux projets qui utiliseraient moins d'énergie noble et davantage d'énergie dégradée (notamment de l'énergie thermique de basse température).

● Il convient également de rappeler qu'une préoccupation constante de la D.G.R.S.T. est de voir les laboratoires de compétences complémentaires regrouper leurs idées et leurs efforts sur un programme commun où le rôle de chaque partenaire devra être défini avec précision. (Rédaction d'une demande d'aide unique, désignation d'un maître d'œuvre et répartition du programme de recherche.) Ces regroupements doivent s'opérer spontanément et doivent faire l'objet d'accords précis entre partenaires y compris sur les questions de propriété industrielle, le Comité se limitant en la matière à suggérer les rapprochements souhaitables.

#### Observations importantes

Les financements de la D.G.R.S.T. ne peuvent plus être utilisés dans le secteur public pour rémunérer des contractuels à plein temps, à l'exception des personnels hors statuts payés sur l'enveloppe-recherche avant le 31 décembre 1975. D'autre part, les vacations sont strictement limitées à 6 000 F (hors charges sociales) par personne et par an.

Toute demande non signée par l'autorité responsable (Président d'Université, Directeur d'organisme) ou dont une confirmation signée ne parviendrait pas à la D.G.R.S.T. un mois après la date limite fixée pour la remise des propositions sera considérée comme irrecevable.

Date limite de dépôt : 25 juin 1976.  
Nombre d'exemplaires à envoyer : 30.

Les demandes d'aide seront présentées selon un modèle normalisé fourni par la D.G.R.S.T., sans aucune couverture pour faciliter les manipulations et adressées à : Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique, Secrétariat de l'A.C.C. « Énergie et génie chimique ». Des renseignements complémentaires peuvent être demandés à (Tél. 551.74.30, 551.89.10, 555.52.78) :

Mlle Lieure, Assistante.  
M. Derai, Chargé de Mission.  
M. Lhomme, Conseiller scientifique et technique.

## Informations S.C.F.

- 41 Assemblée annuelle 1976, du 24 au 26 mai à Grenoble
- 41 Réunions
  - 41 Division de chimie analytique : Journées d'étude sur les sels fondus, du 24 au 26 mai à Marseille
  - 45 Section d'Orléans : Séances du vendredi 21 mai et du jeudi 3 juin 1976
  - 45 Section de l'Ouest : Symposium sur l'intervention des paires d'ions dans la réactivité des sels en chimie moléculaire, les 24 et 25 juin 1976, à Nantes
- 49 Communiqués
  - 49 Division de chimie organique : VI<sup>e</sup> Journées du Groupe français des glucides ; Groupe de photochimie (compte-rendu de la réunion du 7 février 1976)
- 52 Compte rendu des séances des Sections régionales
- 54 Nouveaux Membres
- 55 Demandes et offres diverses
- 56 Sommaires des fascicules de mars-avril 1976 du B.S.C.F.
- 59 Fiche d'inscription aux Journées de chimie organique d'Orsay



## Assemblée annuelle 1976

### Grenoble 24-26 mai

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.

Un fascicule renfermant les résumés des communications sera remis aux participants.

#### Programme général

##### 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).

21 heures, Conférence du Professeur L. Morin (Université du Québec à Trois-Rivières) :

*De l'intérêt des erreurs dans la connaissance.*

Cette conférence aura lieu à l'amphithéâtre Barbillon de l'Institut Polytechnique de Grenoble, Avenue Félix-Viallet (près gare S.N.C.F.).

##### 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 C. Wagner.

10 heures, Pause.

10 h 15 à 12 heures, Assemblée générale annuelle de la Société Chimique de France; approbation des comptes et remise des prix aux lauréats de la S.C.F.

#### 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).

#### 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.

(\*) Les laboratoires suivants pourront être visités : Centre de recherches de P.U.K. de Voreppe, Centre de recherches de L'air liquide de Sassenage, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, Institut Laue-Langevin de Grenoble, Laboratoire grenoblois de Résonance magnétique, Centre universitaire de Chambéry.

Pour la visite de ces laboratoires, s'inscrire d'urgence auprès de M. Mathieu, E.N.S.E.E.G., Domaine universitaire de Saint-Martin-d'Hères, B.P. 44, 38401 Saint-Martin-d'Hères.

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.

## Réunions

### Division de chimie analytique

#### Journées d'étude sur les sels fondus Marseille 24-26 mai 1976

Ces Journées sont organisées par le Groupe de thermodynamique expérimentale de la Division de chimie analytique de la S.C.F. et par la Société Chimique de Belgique. On trouvera ci-dessous les titres des conférences et les résumés des communications.

Pour tous renseignements contacter Mme M. Gaune-Escard, Laboratoire de thermodynamique des sels fondus, associé au C.N.R.S., Université de Provence, Centre Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4. Tél. (91) 98.09.01, poste 317 ou 314.

La réunion se tiendra au C.N.R.S., Groupe des laboratoires de Marseille, Chemin Joseph-Aiguier, 13009 Marseille.

#### Lundi 24 mai

9 h 45, Conférence :

*Complexation equilibria in molten systems containing  $AlCl_3$ ,  $GaCl_3$ ,  $MnCl_2$  and  $CsCl$  from Raman and absorption spectroscopy,* par M. le Professeur Oye (N. T. H. Trondheim).

11 à 13 heures, Communications :

(1) *Transitions de phase dans les solutions métal-sel fondu : étude en diffusion centrale de neutrons,* par J. F. Jal, P. Chieux et J. Dupuy.

(2) *Étude de l'influence de la température sur la diffusion Raman et Brillouin dans les sels fondus,* par R. Martin, J. P. Pahin, J. Cordonnier et J. Quinard.

(3) *Essais de caractérisation structurale des bains cryolithiques par spectrométrie optique (infra-rouge et Raman) et par hyper-trempe,*

par B. Piriou, J. P. Coutures, D. Phan-Xuan, J. Simonato et D. Billard.

14 h 30-18 heures, Communications :

(4) *Application de la spectroscopie Raman à l'étude de la structure d'espèces complexes en solution dans un bain fondu,* par B. Gilbert.

- (5) *Détermination des enthalpies et des entropies de mélange du système CdCl<sub>2</sub>-KCl. Confrontation aux modèles existants*, par B. Bristol, J. Houriez et D. Balesdent.  
 (6) *Étude du système réciproque de sels fondus Na<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>//SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>*, par G. Hatem, Y. Fouque et Mme Gaune-Escard.  
 (7) *Solubility equilibrium of silver (I) oxide in molten alkali nitrates mixtures*, par G. A. Sacchetto, G. G. Bombi et C. Macca.  
 (8) *Étude de la compressibilité des mélanges binaires, ternaires et quaternaires de sels fondus*, par P. Cerisier, G. Finiels et J. Marchisio.  
 (9) *Comportement de l'étain dans le disilicate de sodium fondu*, par V. Moortgat-Hassthorpe et H. Van der Poorten.  
 (10) *Propriétés électrochimiques du thorium dans les chlorures alcalins fondus*, par L. Martinot et G. Duyckaerts.

Mardi 25 mai

9 h 30, Conférence :

*Potentiels thermoélectriques et de diffusion. Propriétés de transport dans les sels fondus*, par M. le Professeur Ketelaar (Vant'Hoff Institute, Amsterdam).

11 à 13 heures, Communications :

- (11) *Diffusion potential and transport quantities in molten salts*, par MM. Murgulescu et Popescu (Bucarest).  
 (12) *Description des propriétés de transport des silicates liquides par un modèle de sphère rigide*, par G. Urbain.  
 (13) *Transport à l'état fondu et phénomènes superficiels en électrochimie impulsionnelle*, par F. Lantelme et M. Chemla.  
 (14) *Autodiffusion dans le chlorure cupreux fondu*, par J. C. Poignet et M. J. Barbier.

14 h 30 à 18 heures, Communications :

- (15) *Électrolyse en bains d'oxydes fondus en vue d'élaborer du manganèse ; études depuis le laboratoire jusqu'à l'échelle industrielle*, par R. Winand.  
 (16) *Research on the technical Hall-Heroult process for aluminium production*, par H. A. Oye et K. Grjotheim.  
 (17) *Metal deposition on foreign substrates in molten (Na, K)SCN eutectic at 150 °C*, par M. Gusteri, R. Marassi, V. Bartocci et F. Pucciarelli.  
 (18) *Conductivité électrique et densité de mélanges d'acétates alcalins fondus*, par D. Leonesi, A. Cingolani, G. Berchiesi et A. Lorenzotti.  
 (19) *Électrode de platine dans le disilicate de sodium fondu*, par V. Moortgat-Hassthorpe et H. Van der Poorten.  
 (20) *Effet magnétoélectrique dans le nitrate de sodium fondu*, par D. Guérin-Ouler et C. Nicollin.

Mercredi 26 mai

9 heures, Conférence :

*Résultats d'études électroanalytiques récentes illustrant le traitement analytique de la chimie dans des chlorures fondus*, par M. le Professeur Trémillon (E.N.S.C.P., Paris).

10 h 30 à 13 heures, Communications :

- (21) *Propriétés oxydo-réductrices des milieux fondus*, par A. de Haan et H. Van der Poorten.  
 (22) *Utilisation du mélange sulfate-disulfate de potassium fondu comme solvant de catalyseur dans l'oxydation du dioxyde de soufre*, par M. Comtat et J. Mahenc.  
 (23) *Comparaison des acidités dans les hydrogénosulfates et leurs eutectiques fondus*, par G. Picard, J. Vedel et A. Ben Hadid.  
 (24) *Inhibition, par formation de phosphures, de la corrosion du fer dans les phosphates alcalins fondus et dans la vapeur de phosphore à 750 °C*, par S. Belcadi, J. J. Rameau et M. J. Barbier.  
 (25) *Variations des propriétés oxoacido-basiques dans les mélanges fondus de chlorures alcalins et alcalino-terreux*, par R. Combes et B. Trémillon.

## Résumés des communications

### 1. Transitions de phase dans les solutions métal-sel fondu : étude en diffusion centrale de neutrons,

par J. F. Jal, P. Chieux et J. Dupuy.

Les métaux alcalins miscibles en toute proportion dans leurs halogénures fondus forment un système physiquement intéressant car ces solutions présentent deux types de transitions de phase : transition non-métal, métal et phénomène critique de séparation de phase. Nous présentons un programme d'étude de ces phénomènes en diffusion centrale de neutrons.

Nous analyserons successivement les performances de l'appareillage mis au point et l'étude du phénomène critique de séparation de phase. Nous précisons en particulier l'extension de ce phénomène, la longueur de corrélation des fluctuations et nous comparerons ce comportement aux données existant pour d'autres systèmes liquides (les alliages métalliques par exemple).

Nous discuterons la possibilité d'étudier la transition non métal-métal par la technique mise au point.

(Département de physique des matériaux, Université Claude-Bernard, Lyon 1, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne.)

### 2. Étude de l'influence de la température sur la diffusion Raman et Brillouin dans les sels fondus,

par R. Martin, J. P. Pahn, J. Cordonnier et J. Quinard.

L'influence de la température sur le spectre Raman des nitrates monovalents se traduit par un élargissement et un déplacement des fréquences de vibration.

Plus particulièrement les mesures faites sur la raie totalement symétrique  $V_1$  de l'ion  $\text{NO}_3^-$  ont montré que ce déplacement s'explique par la vibration de potentiel électrostatique dû à l'éloignement des voisins constituant l'entourage de l'ion  $\text{NO}_3^-$ .

L'influence de la température sur les raies Brillouin des nitrates et halogénures fondus met en évidence une variation de la vitesse hypersonore dans ces milieux en accord avec les mesures ultrasonores.

(Laboratoire de thermodynamique des sels fondus, Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4.)

### 3. Essais de caractérisation structurale des bains cryolithiques par spectrométrie optique (infrarouge et Raman) et par hypertrempe,

par B. Piriou \*, J. P. Coutures \*\*, D. Phan-Xuan \*\*\*, J. Simonato \* et D. Billard \*\*\*\*.

Afin de mieux appréhender les espèces structurales présentes dans les bains cryolithiques, nous avons successivement utilisé des méthodes d'investigation *in situ* telles que la spectrométrie infra-rouge et Raman et des méthodes radiocristallographiques appliquées sur des produits liquides hypertremés. En effet, l'hypertrempe provoquant des vitesses de refroidissement de  $10^5$  à  $10^6$  °C/s permet de « figer » le liquide et donc d'utiliser à l'ambiante les méthodes classiques de la chimie du solide.

Les études conjointes de spectrométrie infra-rouge et Raman constituent un excellent moyen direct d'identification des espèces présentes dans les bains cryolithiques. En complément à des données récentes par diffusion Raman, nous présentons ici une étude par réflexion infra-rouge de 300 à 1 500  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre de la cryolithe présente du côté hautes fréquences, deux bandes correspondant à des modes dont les fréquences sont voisines de 800 et 530  $\text{cm}^{-1}$ . Nous les attribuons aux deux modes  $F_{11U}$  ( $\nu_3$  et  $\nu_4$ ) de l'espèce octaédrique  $\text{AlF}_6^{3-}$ . Nous mettons par ailleurs, en évidence une excellente transmission du bain dans le proche infra-rouge jusqu'à 5  $\mu$ . L'influence des additions d'alumine sur l'allure des spectres de réflexion sera présentée. Deux types d'hypertrempe ont été employés, il s'agit d'une part de l'hypertrempe à l'air d'un globule hélium fondu grâce à un dispositif du type marteau-enclume et d'autre part, de distillation et trempe de vapeurs de produits héliofondus sous argon et sous oxygène. Les échantillons examinés étaient des mélanges  $\text{NaAlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ , le pourcentage d'alumine (en mole) variant de 1 à 10%. On note sur les produits hypertremés deux phases cristallisées (la cryolithe et une phase non identifiée) ainsi qu'une phase amorphe. Cette phase inconnue se retrouve dans les spectres issus des produits vapo condensés à côté de  $\text{NaAlF}_4$  ( $a = 14,02$  Å et  $c = 11,89$  Å). On note sa disparition progressive au cours du temps. Les résultats obtenus par les méthodes *in situ* et la trempe sont discutés.

(\* C.R.P.H.T., C.N.R.S., 45045 Orléans Cedex; \*\* Laboratoire des ultra-réfractaires, C.N.R.S., B.P. 5, 66120 Odeillo; \*\*\* Laboratoire de chimie du solide, C.N.R.S., 351, Cours de la Libération, 33405 Talence; \*\*\*\* U.E.R. Sciences Fondamentales et Appliquées, Université d'Orléans, 45045 Orléans Cedex.)

### 4. Application de la spectroscopie Raman à l'étude de la structure d'espèces complexes en solution dans un bain fondu,

par B. Gilbert.

Une étude par spectrométrie Raman des solutions diluées de Th(IV), U(IV) et Np(IV) dans différents mélanges de chlorures alcalins fondus

a été entreprise en vue de déterminer l'éventuelle influence de la nature du solvant sur la coordination de l'actinide en solution. Les différents solvants investigués sont les mélanges LiCl-KCl (58-42 % en mole), LiCl-CsCl (55-45) et RbCl-CsCl (25-75). Dans tous les cas, la vibration totalement symétrique a pu être observée à 280 cm<sup>-1</sup> (Th IV), à 300 cm<sup>-1</sup> (U IV) et à 302 cm<sup>-1</sup> (Np IV). Si la position de cette raie est pratiquement indépendante de la nature du solvant, sa largeur est par contre fortement influencée par la nature du cation alcalin. Cet effet ne peut raisonnablement s'interpréter par une variation du nombre de coordination de l'ion actinide.

Les résultats concernant les spectres Raman de solutions d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la cryolite fondue et d'autres bains contenant du fluorure d'aluminium seront également présentés. Ces solutions ont été examinées en fonction de la composition du bain, de la température et de la quantité en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dissoute. Les résultats ne peuvent pas s'interpréter en fonction d'une entité complexe du type généralement proposé (OAlF<sup>1-φ</sup>) mais en fonction d'une espèce contenant des liaisons Al-O-Al.

(Université de Liège, Laboratoire de chimie analytique, Sart Tilman, B 4000 Liège, Belgique.)

#### 5. Détermination des enthalpies et des entropies de mélange du système CdCl<sub>2</sub>-KCl. Confrontation aux modèles existants, par B. Bristol, J. Houriez et D. Balesdent.

Les propriétés des mélanges de sels fondus à anion commun et à cations différemment chargés ont fait l'objet de nombreuses études depuis une vingtaine d'années. Les résultats restent cependant insuffisants pour permettre une bonne description thermodynamique de ces solutions. En particulier si la connaissance des enthalpies totales de mélange s'est rapidement développée, celle des entropies d'excès reste pratiquement inexistante.

Nous proposons une méthode de détermination de l'ensemble des propriétés thermodynamiques des mélanges binaires MX<sub>2</sub>-AX à partir de mesures calorimétriques et des diagrammes de phases comportant généralement plusieurs composés définis.

Les mesures ont été effectuées sur le système CdCl<sub>2</sub>-KCl dont la structure est particulièrement discutée. Des déterminations de tension de vapeur effectuées dans un autre domaine de température confirment la précision des valeurs des enthalpies et entropies de mélange.

Les modèles existants ne permettent pas de rendre compte de l'ensemble de nos résultats. Certaines modifications des hypothèses sur lesquelles ils sont fondés se révèlent nécessaires.

(Laboratoire de thermodynamique chimique et appliquée, E.N.S.I.C., Institut National Polytechnique de Lorraine, 1, rue Grandville, 54042 Nancy Cedex.)

#### 6. Étude du système réciproque de sels fondus Na<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>//SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, par G. Hatem, Y. Fouque et M. Gaune-Escard.

Dans le cadre d'une étude systématique du comportement thermodynamique de mélanges réciproques de sels fondus comportant des ions de valences différentes, nous avons déterminé expérimentalement l'enthalpie de mélange des systèmes CsCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl-Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> qui constituent les diagonales stable et instable du mélange réciproque Na<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>//Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

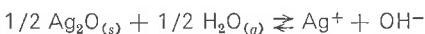
En raison de la différence existant entre la température de fusion des divers constituants, chacun de ces systèmes a été étudié à une température compatible avec la stabilité des sels. Le calorimètre utilisé, de conception différente de ceux du type Calvet, a été décrit antérieurement. Cependant, à cause des faibles effets thermiques recueillis, nous avons dû lui apporter quelques modifications visant à augmenter la précision de nos mesures. Nous avons comparé les valeurs expérimentales des enthalpies de mélange avec celles obtenues par estimation théorique.

(Laboratoire de thermodynamique des sels fondus, associé au C.N.R.S., Université de Provence, Centre de Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4.)

#### 7. Solubility equilibrium of silver (I) oxide in molten alkali nitrates mixtures,

par G. A. Sacchetto, G. G. Bombi and C. Macca'.

The solubility equilibrium of silver oxide :



has been investigated in molten LiNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> mixtures at different molar compositions in the range 0.30 < x<sub>LiNO<sub>3</sub></sub> < 0.60, at temperatures between 415 and 525 K. To this purpose hydroxide solutions in nitrate melts, equilibrated with water at known partial pressure, were potentiometrically titrated with silver nitrate. The logarithm of the equilibrium constant (K<sub>s</sub>) is found to be linearly dependent on the reciprocal of the absolute temperature, at constant composition of the solvent mixture. As regards the dependence of the constant

on the molar composition of the solvent mixture, it is found that the K<sub>s</sub> data are satisfactorily described by the following isotherm :

$$z\sqrt{K_{s(\text{mix})}} = x_{\text{LiNO}_3} \cdot z\sqrt{K_{s(\text{LiNO}_3)}} + (1 - x_{\text{LiNO}_3}) \cdot z\sqrt{K_{s(\text{KNO}_3)}}$$

which has been recently derived by applying the quasi-lattice model to the salt solubility equilibria in molten salts.

G. A. Sacchetto et al., Gazz. Chim. Ital., in press.

(Istituto di Chimica Analitica dell'Università, 35100 Padova, Italie.)

#### 8. Étude de la compressibilité des mélanges binaires, ternaires et quaternaires de sels fondus,

par P. Cerisier, G. Finiels et J. Marchisio.

On a mesuré la célérité ultrasonore dans les binaires (LiAg)NO<sub>3</sub>, (LiNa)NO<sub>3</sub>, (NaAg)NO<sub>3</sub>, (NaK)NO<sub>3</sub> et (AgK)NO<sub>3</sub>, dans les ternaires (LiNaAg)NO<sub>3</sub> et (NaAgK)NO<sub>3</sub> dans le quaternaire (LiNaAgK)NO<sub>3</sub> et on en a déduit le coefficient de compressibilité adiabatique β<sub>s</sub>.

D'autre part, on a utilisé le modèle du quasi-réseau pour calculer l'énergie de cohésion du liquide, puis β<sub>s</sub> par une méthode analogue à celle utilisée dans les cristaux.

On compare les valeurs calculées et mesurées des coefficients de compressibilité adiabatique d'excès; l'écart est de 0,9 % au maximum pour les binaires et il atteint 1,5 % pour les mélanges d'ordre supérieur. (Laboratoire de thermodynamique des sels fondus, associé au C.N.R.S., Université de Provence, Centre Saint-Jérôme, 13397 Marseille Cedex 4.)

#### 9. Comportement de l'étain dans le disilicate de sodium fondu,

par V. Moortgat-Hasthorpe et H. Van der Poorten.

Étude électrochimique de l'étain en contact avec le disilicate de sodium fondu par des techniques de polarographie continue et alternative.

Influence de l'atmosphère et de la température sur les systèmes oxydo-réducteurs de l'étain dans le silicate fondu.

Examens du métal et du bain par diverses techniques d'analyse après refroidissement.

(Laboratoire d'électrochimie, Faculté Polytechnique de Mons, 56, rue de l'Épargne, 7000 Mons, Belgique.)

#### 10. Propriétés électrochimiques du thorium dans les chlorures alcalins fondus,

par L. Martinot et G. Duyckaerts.

Nous présentons notre étude des propriétés électrochimiques du thorium dans l'eutectique (Li-K)Cl. Ce travail conduit aux résultats suivants :

1. Les mesures dynamiques de voltamétrie montrent que la réduction du thorium tétravalent est partiellement irréversible;
2. Les mesures statiques de f.e.m. permettent de calculer les paramètres thermodynamiques de solvation;
3. Les états d'oxydation intermédiaires n'apparaissent pas.

(Laboratoire de chimie analytique et radiochimique, Université de Liège, Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgique.)

#### 12. Description des propriétés de transport des silicates liquides par un modèle de sphère rigide,

par G. Urbain.

Un modèle simple (sphères dures) permet une description raisonnable de la viscosité de silicoalumineux liquides appartenant aux systèmes SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO où M = Mg, Fe, Mn, Ca, Sr ou Ba. Les mesures de viscosité associées aux volumes molaires conduisent aux dimensions moyennes des entités (polyanions) en équilibre dans le liquide pour une température et une concentration fixées. Le modèle fait apparaître à concentration croissante en silice une dimension critique des polyanions qui correspond à la démixtion. Associé au schéma de polymérisation le modèle donne une interprétation simple de l'anomalie des viscosités isothermes autour de la composition correspondant aux orthosilicates.

(I.R.S.I.D., 78100 Saint-Germain-en-Laye.)

#### 13. Transport à l'état fondu et phénomènes superficiels en électrochimie impulsionnelle,

par F. Lantelme et M. Chemla.

La mesure des coefficients de transport en milieu fondu a été effectuée au laboratoire par marquage isotopique ou par chronopotentiométrie. Cette dernière technique présente l'avantage d'une mise en œuvre plus commode, l'interprétation des résultats reste cependant liée aux phénomènes se produisant à l'interface. La comparaison avec les mesures effectuées par traceurs radioactifs permet de séparer l'influence du transport ionique en phase liquide et d'accéder ainsi au mécanisme des réactions superficielles. Différents exemples sont donnés concernant des dépôts métalliques, des réactions redox ou des réactions avec dégagement gazeux.

(Laboratoire d'électrochimie, E.R.A. 310, Université Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05.)



#### 14. Autodiffusion dans le chlorure cupreux fondu,

par J. C. Poignet et M. J. Barbier.

Les coefficients d'autodiffusion des espèces Cu(I) et Cl(-I) dans le chlorure cupreux fondu, entre 450 et 750 °C, ont été mesurés par la méthode du capillaire, au moyen des radioéléments <sup>64</sup>Cu et <sup>36</sup>Cl. Les variations de ces coefficients en fonction de la température obéissent à des lois d'Arrhénius :

$$D_{Cu(I)} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} = 4,99 \cdot 10^{-4} \exp - \frac{1583}{T}$$

$$D_{Cl(-I)} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} = 7,17 \cdot 10^{-3} \exp - \frac{2727}{T}$$

L'examen de ces résultats, joints aux valeurs publiées d'autres paramètres de transport (viscosité, conductivité), suggère l'existence, dans le sel fondu, d'anions complexes CuCl<sub>n</sub><sup>(n-1)-</sup> et d'ions Cu<sup>+</sup> libres; la concentration de ces espèces diminue lorsque la température augmente.

(Laboratoire des transferts électrochimiques, E.R.A. C.N.R.S. n° 388, École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie, Domaine Universitaire, 38401 Saint-Martin-d'Hères.)

#### 15. Électrolyse en bains d'oxydes fondus en vue d'élaborer du manganèse. Études depuis le laboratoire jusqu'à l'échelle industrielle, par R. Winand.

Sur la base de considération à caractère fondamental, il a été jugé intéressant de tenter d'élaborer du manganèse par électrolyse de mélange d'oxydes fondus contenant principalement MnO-CaO et SiO<sub>2</sub>.

Il a pu être démontré au laboratoire qu'on pouvait de la sorte élaborer du manganèse relativement pur. Les essais ont ensuite été effectués à des échelles progressivement croissantes jusqu'à un four pilote industriel de 50 000 A.

Les éléments théoriques, économiques et de pratique de conduite de four, seront évoqués dans le cas particulier de la récupération du manganèse contenu dans une scorie riche provenant du four électrique de réduction.

(Université Libre de Bruxelles, Service métallurgie-électrochimie.)

#### 16. Research on the technical Hall-Heroult process for aluminium production, par Harald A. Oye et K. Grjotheim \*.

Current efficiency and convection has been studied in technical cells. Current efficiency, CE, can be described by the following formula :  
CE (%) = -0.1388t + 0.69 X<sub>AlF<sub>3</sub></sub> + 58.9 sin (3h) - 0.032 A + 163.7

where t is the bath temperature (°C), X<sub>AlF<sub>3</sub></sub> excess AlF<sub>3</sub> (wt%), h height of metal pound (cm) and A cell age (months). (Multiple correlation coefficient = 0,70.)

The convection pattern due to coupling between magnetic and electric forces is found to vary with the life time of the cell and 4 distinct patterns have been identified.

Finally, some results on Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>-formation between Al and C in the presence of molten cryolite is discussed.

(Institutt for uorganisk kjemi, Norges tekniske hogskole, Universitetet i Trondheim, N-7034 Trondheim-NTH et \* Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo, Blindern, Oslo 3.)

#### 17. Metal deposition on foreign substrates in molten (Na, K) SCN eutectic at 150 °C,

par M. Gusteri, R. Marassi, V. Bartocci et F. Pucciarelli.

The electrodeposition of several metals from (Na, K) S.C.N. eutectic at 150 °C has been studied using platinum or glassy carbon as electrode materials.

For all the metals tested so far (Ag, Hg, Tl, Cd) it has been found that nucleation reactions, occurring in the early stage of the electrochemical process, play an important role in determining the kinetic of the overall reaction mechanism.

For Silver, for instance, the electrochemical results indicate that the kinetic of the overall process is determined by the diffusion controlled three-dimensional growth of hemispherical nucleation sites that are formed instantaneously.

Similar conclusions seem to apply to the deposition of the other metals although for Cd and Tl the instability of the deposit introduce additional complications in the interpretation of the electrochemical results.

(Istituto Chimico dell'Università, 62032 Camerino, Italie.)

#### 18. Conductivité électrique et densité de mélanges d'acétates alcalins fondus,

par D. Leonesi, A. Cingolani, G. Berchiesi et A. Lorenzotti.

La conductivité électrique, la densité et l'énergie d'activation de transport, ont été déterminées à différentes températures, pour les mélanges fondus (Na, Rb)CH<sub>3</sub>COO et (Na, Cs)CH<sub>3</sub>COO.

Pour les mesures de conductivité, le même appareillage précédemment employé a été utilisé, au contraire pour les mesures de densité un nouveau système de mesure a été mis au point par nous.

Des relations empiriques entre la conductivité K, la fraction molaire X et la température T, et entre le volume molaire V<sub>m</sub> et la température T du système fondu, ont été déterminées.

Les déviations des volumes molaires V<sub>m</sub>, des conductivités équivalentes Δe et des énergies d'activations apparentes E<sub>A</sub>, de la loi de l'additivité ont été examinées dans les systèmes (Na, X)CH<sub>3</sub>COO, X étant K, Rb, Cs.

(Istituto Chimico della Università, Via S. Agostino, 1, 62032 Camerino, Italie.)

#### 19. Électrode de platine dans le disilicate de sodium fondu, par V. Moortgat-Hasthorpe et H. Van der Poorten.

Impédances de l'électrode de platine en contact avec le disilicate de sodium fondu mesurées par diverses techniques en courant alternatif. Étude de l'effet de la fréquence, de la nature, de l'atmosphère, de la température et de la présence de composés de soufre dans le bain de silicate sur les diagrammes d'impédance.

Proposition de schémas équivalents et de mécanismes de réactions d'électrode.

(Laboratoire d'électrochimie, Faculté Polytechnique de Mons, 56, rue de l'Épargne, 7000 Mons, Belgique.)

#### 20. Effet magnétoélectrique dans le nitrate de sodium fondu,

par D. Guérin-Ouler et C. Nicollin.

L'action combinée d'un champ électrique constant  $\vec{E}$  dirigé suivant  $\vec{Ox}$  et d'un champ magnétique constant  $\vec{H}$  selon la direction  $\vec{Oy}$  appliqués sur un électrolyte fondu contenu dans une cellule parallélépipédique, engendre un déplacement dans le même sens de tous les porteurs de charge suivant la troisième direction perpendiculaire  $\vec{Oz}$ . Cet effet magnétoélectrique crée une inhomogénéité de l'électrolyte et par suite une tension électrique mesurée suivant  $\vec{Oz}$ .

Nous exposons ici les résultats obtenus avec le nitrate de sodium fondu en fonction d'une part de la densité du courant d'électrolyse et d'autre part de la température.

(Laboratoire d'électrochimie, Faculté des Sciences de Reims, B.P. 347, 51062 Reims Cedex.)

#### 21. Propriétés oxydo-réductrices des milieux fondus,

par A. de Haan et H. Van der Poorten.

A haute température, les sels et oxydes fondus subissent une décomposition thermique partielle qui conditionne leur comportement oxydo-réducteur en fixant le potentiel redox.

Ce phénomène qui se répercute sur les équilibres mis en œuvre dans ces solvants, est étudié par différentes techniques électrochimiques et spectroscopiques en milieu chlorures et silicates fondus.

(Laboratoire d'électrochimie, Faculté Polytechnique de Mons, 56, rue de l'Épargne, 7000 Mons, Belgique.)

#### 22. Utilisation du mélange sulfate disulfate de potassium fondu comme solvant de catalyseur dans l'oxydation du dioxyde de soufre, par M. Comtat et J. Mahenc.

Le travail présenté concerne la détermination de la cinétique d'oxydation du dioxyde de soufre par l'oxygène dans un mélange de sulfate et de disulfate de potassium fondu renfermant du pentoxyde de vanadium. Ce mélange fondu a une composition relativement voisine de la couche liquide microscopique mise en évidence par Boreskov en surface des catalyseurs industriels dans lesquels les sulfates alcalins sont utilisés comme promoteurs de catalyse.

Dans un premier temps nous montrons comment les méthodes électrochimiques d'analyse ont été utilisées pour déterminer des grandeurs relatives :

1. au mélange fondu (domaine d'électroactivité);
2. aux divers solutés introduits (coefficients de diffusion des composés du vanadium aux degrés d'oxydation + IV et + V, de l'oxygène; solubilité de l'oxygène et du dioxyde de soufre);
3. au transfert des gaz à l'interface gaz-liquide.

Dans un deuxième temps ces grandeurs sont utilisées pour l'étude de la cinétique d'oxydation du vanadium (+ IV) par l'oxygène; quelques corrélations sont ensuite établies avec la cinétique observée sur les catalyseurs solides.

(Laboratoire de chimie-physique et électrochimie, Laboratoire associé C.N.R.S. n° 192, Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse.)

#### 23. Comparaison des acidités dans les hydrogénosulfates et leurs eutectiques fondus,

par G. Picard, J. Vedel et A. Ben Hadid \*.

L'acidité dans les hydrogénosulfates purs NaHSO<sub>4</sub>, KHSO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> et dans leurs eutectiques (Na-K)HSO<sub>4</sub>, (K-NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub> et (NH<sub>4</sub>-Na)HSO<sub>4</sub>

a été étudiée, à la température de 200 °C et sous une pression de vapeur d'eau  $P(\text{H}_2\text{O}) = 0,03 \text{ atm.}$ , en utilisant une électrode de verre, indicatrice du pH. Les valeurs des constantes d'autoprotolyse et des solubilités des sulfates alcalins et d'ammonium ont été déterminées pour chacun des sels fondus considérés. Les domaines d'acidité accessibles dans ces solvants ont ensuite été comparés au moyen d'une échelle d'acidité unique, qui utilise comme référence, l'acide sulfurique pur. Cette comparaison a pu être réalisée en mesurant, par une méthode de transport, les pressions de vapeur de l'acide sulfurique au-dessus de ses solutions dans les hydrogénosulfates et leurs eutectiques. Il a pu ainsi être montré que les milieux les plus acides sont obtenus dans l'eutectique  $(\text{Na-K})\text{HSO}_4$ , et les milieux les plus basiques dans  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ .  
(Laboratoire d'électrochimie analytique et appliquée, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05 et \* Laboratoire de chimie, I.N.S.T.N., Centre d'Études Nucléaires de Saclay, B.P. n° 6, 91190 Gif-sur-Yvette.)

**24. Inhibition, par formation de phosphures, de la corrosion du fer dans les phosphates alcalins fondus et dans la vapeur de phosphore à 750 °C,**

par S. Belcadi, J. J. Rameau et Mme M. J. Barbier.

Une électrode de fer pur immergée dans le métaphosphate de sodium fondu à 750 °C est le siège d'une tension mixte résultant de l'oxydation du métal  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$  et de la réduction du solvant selon  $\text{PO}_4^{3-} + 5e \rightarrow \text{P} + 4\text{O}^{2-}$ .

Le phosphore ainsi libéré réagit avec le fer de l'électrode pour former des phosphures qui inhibent la réaction de corrosion. Diverses méthodes (analyse chimique, rayons X, microsonde électronique, potentiométrie, etc...) ont été utilisées pour suivre la corrosion et l'évolution des dépôts de phosphures en fonction du temps. Nous avons pu montrer ainsi qu'il se forme  $\text{Fe}_2\text{P}$  et  $\text{FeP}$  au début de la corrosion, puis qu'il apparaît  $\text{FeP}_2$  pour des temps assez longs (supérieurs à 8 heures) lorsque l'électrode est totalement recouverte par le dépôt.

Par polarisation cathodique de l'électrode de fer dans le même milieu (phosphuration électrochimique) et par action de la vapeur de phosphore sur le fer (corrosion sèche), nous avons mis en évidence un recouvrement (formation de deux couches successives :  $\text{Fe}_2\text{P}$  contre le métal, puis  $\text{FeP}$ ) analogue à celui observé lors de la corrosion à l'abandon pour des temps d'immersion inférieurs à 8 heures.

L'ensemble des résultats concernant la croissance des couches est interprété par la diffusion du fer de la masse métallique vers le milieu extérieur.

(Laboratoire de transferts électrochimiques, E.R.A. C.N.R.S. n° 388, École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrometallurgie, Domaine Universitaire, 38041 Saint-Martin-d'Hères.)

**25. Variations des propriétés oxoacido-basiques dans les mélanges fondus de chlorures alcalins et alcalino-terreux,**

par R. Combes et B. Trémillon.

Afin de comparer les échelles de  $p\text{O}^{2-}$  dans les mélanges de chlorures alcalins et alcalino-terreux, il a été fait appel à un procédé similaire à celui utilisé dans le cas des échelles de pH dans les solvants ordinaires. En effet, en considérant que l'équilibre :



fait intervenir deux corps gazeux dont l'activité est exprimable par leur pression partielle, nous avons défini une *fonction d'oxoacidité* :

$$\Omega = 13,7 + \log \frac{P^2(\text{HCl})}{P(\text{H}_2\text{O})}$$

telle qu'elle soit confondue avec  $p\text{O}^{2-}$  dans  $\text{NaCl-KCl}$  fondu (à 727 °C). Les valeurs de  $\Omega$  expriment donc l'oxoacidité dans n'importe quel mélange ramenée à l'échelle de  $p\text{O}^{2-}$  dans le mélange binaire  $\text{NaCl-KCl}$ . Les résultats trouvés ont montré ainsi que l'origine de l'échelle de  $p\text{O}^{2-}$  à 1 000 °K, dans les mélanges  $\text{LiCl-KCl}$  \*,  $\text{NaCl-KCl-CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2$ , correspondent respectivement à  $p\text{O}^{2-} = 8,10$  et 14 dans le mélange  $\text{NaCl-KCl}$  pris comme référence.

\* Travail réalisé en collaboration avec Régis Lysy du Laboratoire du Professeur Duyckaerts de l'Université de Liège (Belgique).  
(Laboratoire d'électrochimie analytique et appliquée, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05.)

## Section d'Orléans

**Séance du vendredi 21 mai 1976, à l'U.E.R. des sciences.**

La réunion aura lieu à 17 heures.

Au cours de cette séance, le Professeur W. K. Hall (Laboratory for

*L'actualité chimique* - Mai 1976

Surfaces Studies, University of Wisconsin at Mill Waukee), présentera la conférence suivante :

*The fischer tropesch synthesis and its relation to the energy requirements of the U.S.A.*

**Séance du jeudi 3 juin 1976**

Au cours de cette séance, qui aura lieu à 17 heures à l'U.E.R. des sciences, le Professeur E. Brown (Laboratoire de synthèse organique, Centre Universitaire du Mans, France), présentera la conférence suivante :

*Immobilisation et chromatographie d'affinité des enzymes.*

**Section de l'Ouest**

**Symposium : Intervention des paires d'ions dans la réactivité des sels en chimie moléculaire**

Le programme de ce symposium, organisé à l'U.E.R. de chimie de Nantes (38, boulevard Michelet), est le suivant :

**Jeudi 24 juin 1976**

9 heures, Ouverture du Symposium.

9 h 15, Conférence de M. G. Bram (Laboratoire de chimie organique biologique, Orsay) :

*Réactivité nucléophile des paires d'ions.*

11 heures, (1) A. Loupy, M. C. Roux-Schmitt et Mme J. Seyden-Penne (G.R. n° 12, C.N.R.S., Thiais) :

*Influence de la mise en paires d'ions de nucléophiles anioniques sur leur réactivité vis-à-vis des composés carbonyles.*

11 h 30, (2) J. M. Lefour (Laboratoire de chimie théorique, Orsay) :  
*Influence d'un cation métallique sur la structure et la réactivité des érolates.*

12 heures, (3) R. Lapouyade, Mlle M. Daney et H. Bouas-Laurent (Laboratoire de chimie organique, Université de Bordeaux I) :

*Rôle de l'association carbanion-cation dans la régiosélectivité et la stéréosélectivité de la réduction de l'antracène et d'alkylantracènes.*

12 h 45, Déjeuner au restaurant universitaire.

14 h 15, Conférence de M. le Professeur Viehe (Laboratoire de chimie organique, Université de Louvain) :

*La réactivité des sels d'iminium en fonction de la N-substitution et du contre-ion.*

16 heures, (4) J. Metzger et G. Soula (I.P.S.O.I., Université d'Aix-Marseille III) :

*Rôle de paires d'ions (alcoolate alcalin) dans la régiosélectivité de l'alcoxylation de substrats halogénobenzènesulfoniques.*

16 h 30, (5) A. Reliquet et F. Reliquet-Clesse (Laboratoire de chimie organique II, U.E.R. de Chimie, Nantes) :

*Réaction des sels d'(amino-3 allylidène)ammonium sur les carbanions.*

17 heures, (6) J. Cousseau et L. Gouin (Institution Recherches Scientifiques et Techniques, Angers) :

*L'hydrogénéodichlorure de triéthylammonium  $\text{Et}_3\text{NH}^+$ ,  $\text{HCl}_2^-$  utilisé comme agent d'addition de HCl à la triple liaison acétylénique.*

17 h 30, (7) H. Ginsburg, G. Née et Mlle B. Tchoubar (G.R. n° 12, Thiais) :

*Influence de la nature du cation sur la vitesse de cyclisation du  $\omega$ -bromo-propylmalonate de méthyle sous l'action de méthylates alcalins.*

18 heures, (8) C. Detellier et P. Laszlo (Institut de Chimie, Université de Liège, Sart-Tilman, Liège) :

*Interaction du cation sodium avec les solvants oxygénés et les sucres : étude par R.M.N. du sodium-23.*

18 h 30, Vin d'honneur, Salle des Examens, offert par M. le Professeur Sparfel, Président de l'Université.

20 heures, Dîner (Hôtel « Frantel »).

**Vendredi 25 juin 1976**

9 h 15, (9) A. Persoons (Laboratoire de dynamique chimique et biologique, Université de Louvain) :

*Relaxation kinetics of ion-pair formation and dissociation in non-aqueous solutions.*

9 h 45, (10) A. Loupy et J. Corset (G.R. n° 12, Thiais) :

*Étude par spectrographie infrarouge de la structure des solutions de cyanures en relation avec leur réactivité nucléophile.*

10 h 15, (11) H. Vytterhoeven, J. Vanzegbroeck, A. Persoons et

M. Van Beylen (Laboratorium voor Macromoleculaire en Organische Scheikunde, Université de Louvain) :

*Étude de la dissociation et de la solvation du fluorenyllithium par modulation du champ électrique.*

11 heures, (12) P. Huyskens (Laboratorium voor Fysicochemie en Stralingschemie, Université de Louvain) :

*Solvation des paires d'ions par des ligands.*

11 h 30, (13) Mlle D. Paoli et M. Chabanel (Laboratoire de spectrochimie moléculaire, U.E.R. de Chimie de Nantes) :

*Étude infrarouge et Raman de AgSCN en solution dans le N,N-diméthylthioformamide.*

12 heures, (14) A. Foucaud, G. Morel et S. Khamsitthideth (Groupe de chimie structurale, Université de Rennes) :

*Évolution de paires d'ions comportant un anion mésomère et un cation halophosphonium ou azasulfonium.*

12 h 45, Déjeuner au restaurant universitaire.

14 h 15, Conférence de M. le Professeur Abraham (Department of Organic Chemistry, Université de Liverpool) :

*Some N.M.R. studies of ion pairing in solution.*

16 heures, (15) R. Merenyi, M. W. Baum, J. Galloy, M. L. Hougardy, B. H. Patwardhan et R. Yerbriegen (Laboratoire de chimie organique, Université de Louvain) :

*Constantes de couplage R.M.N.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ - $^{14}\text{N}$  des sels d'iminium.*

16 h 30, (16) C. Rabiller, J. P. Renou et G. J. Martin (Laboratoire de chimie organique physique, U.E.R. de Chimie de Nantes) :

*Contribution à l'étude de la structure ionique des sels d'immonium.*

*Temps de relaxation  $^{13}\text{C}$  et effet de concentration sur le déplacement chimique.*

17 heures, Clôture.

Pour tous renseignements complémentaires, s'adresser à Mme M.-L. Filleux, U.E.R. de Chimie, Laboratoire de chimie organique physique, 38, boulevard Michelet, B.P. 1044, 44000 Nantes. Tél. (40) 74.50.70.

## Résumés des conférences

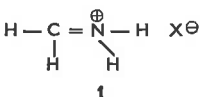
### Réactivité nucléophile des paires d'ions, par G. Bram.

La réactivité des nucléophiles anioniques  $\text{Nu}^-\text{M}^+$  dépend fortement de l'état d'association nucléophile-cation. Les différentes méthodes qui permettent d'évaluer les réactivités respectives des formes associées et dissociées des nucléophiles anioniques et les différents facteurs de la réactivité de ces formes associées et dissociées seront discutés; en particulier le rôle des complexants des cations comme les poly-éthers « couronnes » ou « cryptants » sera précisé. L'influence de l'association en paires d'ions sur le cours de certaines réactions sera discutée.

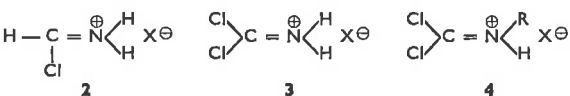
(Université Paris-Sud, Centre d'Orsay.)

### La réactivité des sels d'iminium en fonction de la N-substitution et du contre-ion, par H. G. Viehe.

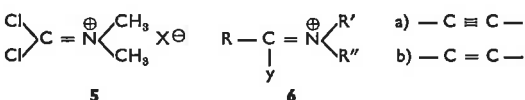
Le sel d'iminium le plus simple **1** est substitué seulement par des hydrogènes :



Son niveau d'oxydation est inférieur à celui du dérivé monochloré du type Vilsmeier **2** qui est lui-même inférieur à celui des phosgène iminium de structure générale **3** étudiés dans nos laboratoires.

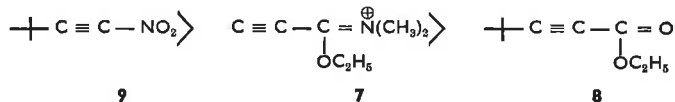


Ces trois composés **1-3** ainsi que ceux de la série N-monosubstituée **4** ont une réactivité décevante, en comparaison avec les dérivés N,N-disubstitués **5**. En effet, les substances **1-4** sont très facilement déprotonées et perdent alors leur réactivité tandis que **5** la maintient naturellement même envers les bases les plus fortes.



Toutefois, quelle que soit la nature des substituants liés à l'azote, le groupement iminium confère une activation aux liaisons doubles ou triples conjuguées.

Ainsi, les acétylènes iminium éthers **7** sont plus fortement diénophiles que les dérivés carbonylés **8** correspondants. Seuls les nitroacétylènes **9** sont encore plus réactionnels.



L'influence des anions dans les sels d'iminium mérite un intérêt particulier.

(Laboratoire de chimie organique, Université de Louvain.)

### Some N.M.R. studies of ion-pairing in solution, par R. J. Abraham.

The detection of ion-pairing by N.M.R. techniques is briefly discussed. The methods may be classified into direct, i.e. the direct detection of ion-pairs under conditions of slow exchange, and indirect; the detection of ion-pairing under conditions of rapid exchange by the measurement of nuclear chemical shifts, coupling constants and relaxation times.

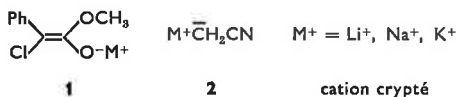
Examples of these will be considered with particular emphasis on the determination of the complexing of unchanged solutes to ions and ion-pairs in chloroform solution and the possible use of the M.O. theory of coupling constants to detect ion-pairing in aromatic systems.

(Dep. of organic chemistry, University of Liverpool.)

## Résumés des communications

### 1. Influence de la mise en paires d'ions de nucléophiles anioniques sur leur réactivité vis-à-vis des composés carbonyles, par A. Loupy, M.-C. Roux-Schmitt et Mme J. Seyden-Penne.

La vitesse et la stéréosélectivité de la réaction du benzaldéhyde et de nucléophiles anioniques de type **1** sont étudiées en fonction de la nature du cation associé dans le tétrahydrofurane. Une étude parallèle est effectuée avec les réactifs de type **2** et le benzaldéhyde ou la *t*-butyl-4 cyclohexanone.



Dans le cas de **1**, la réaction est d'autant plus rapide que la paire d'ions est plus lâche. C'est l'inverse avec **2**.

Une interprétation en terme de perturbations, qui tient compte de la compétition entre association anion-cation et assistance électrophile par complexation cation  $\text{C} = \text{O}$ , est proposée.

Ces résultats sont rapprochés de l'effet de complexation de l'ion  $\text{Li}^+$  lors de la réduction des composés carbonyles par  $\text{LiAlH}_4$ . (G.R. 12 du C.N.R.S., B.P. 28, 94320 Thiais.)

### 2. Influence d'un cation métallique sur la structure et la réactivité des énolates, par J. M. Lefour.

Nous avons étudié par une méthode *ab initio* STO-3G la structure des énolates métalliques lithiés et sodés les plus simples dérivant de l'acétaldéhyde, du propionaldéhyde, de la butanone et de l'isopropylméthylcétone. Une interprétation perturbative des géométries et conformations des différents énolates est donnée : Ces résultats sont appliqués :

1. A l'étude de la réactivité ambidente des énolates : la compétition C et O nucléophilie s'explique mieux si on admet que l'énolate est dans son ensemble une entité nucléophile molle.

2. A l'interprétation des résultats de Houser sur le rôle du cation sur la position de l'équilibre des énolates dérivant des cétones dissymétriques : le cation lithium apparaît comme plus sélectif que le cation sodium.

3. A la stéréochimie de la protonation des énolates. Cette étude a été effectuée sur les propénolates. Les états de transition de type Felkin dans lesquels la liaison partielle C-H<sup>+</sup> est antiperiplanaire à une liaison C-X voisine sont énergétiquement les plus probables. Le rôle du cation dans la protonation des énolates en série exocyclique du tertibutylcyclohexane a été élucidé.

(Laboratoire de chimie théorique, Université de Paris-Sud, 91405 Orsay.)



### 3. Rôle de l'association carbanion-cation dans la régiosélectivité et la stéréosélectivité de la réduction de l'anthracène et d'alkylanthracènes,

par R. Lapouyade, Mlle M. Daney et H. Bouas-Laurent.

L'anthracène et le tétracène sont facilement réduits en dérivés dihydrogénés en méso par les métaux alcalins (Li, Na/ dans le HMPT même si le métal est employé en gros excès à température ordinaire). Une série de dérivés monoalkylés et dialkylés de l'anthracène peut subir la même réaction. La difficulté à poursuivre la réaction, dans ces conditions, au-delà du stade dihydrogéné, nous a suggéré de modifier le milieu afin de favoriser la formation de paires d'ions capables de stabiliser les ions-radicaux : à basse température, avec le lithium dans le THF-HMPT, la réduction atteint le stade hexahydrogéné. Ces résultats seront comparés à ceux obtenus dans NH<sub>3</sub> liquide.

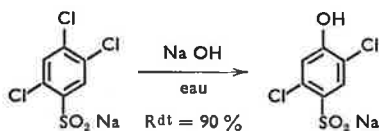
La stéréochimie de la réduction des dialkyl-9,10 anthracène doit dépendre de l'association interionique : en particulier, le diéthyl-9,10 anthracène est réduit stéréospécifiquement en dérivé mésodihydrogéné *cis* ou *trans* selon la nature du métal (Li, Na, K) ou du solvant. Une explication basée sur le rôle des paires d'ions est étayée par les effets de sel et de dilution.

(Laboratoire de chimie organique et E.R.A. 167, Université de Bordeaux I, 33405 Talence.)

### 4. Rôle des paires d'ions (alcoolate alcalin) dans la régiosélectivité de l'alkoxylation de substrats halogénobenzènesulfoniques,

par J. Metzger et G. Soula.

Le groupement sulfonate a été utilisé pour faciliter les réactions de substitution nucléophile sur les polychlorobenzènes avec la soude en milieu aqueux.

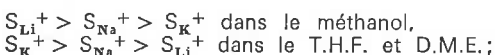


Quels que soient les polychlorobenzènesulfonates de sodium étudiés, la substitution s'effectue sélectivement en *para* du groupement sulfonate. Nous avons étudié le comportement du trichloro-2,4,5 benzène-sulfonate alcalin en présence de différents alcoolates alcalins dans plusieurs solvants. Nous observons une substitution quasi sélective en position *ortho* dans les solvants apolaires peu solvatants. L'existence de la catalyse interne du groupement sulfonate en présence de paires d'ions de contact est démontrée par :

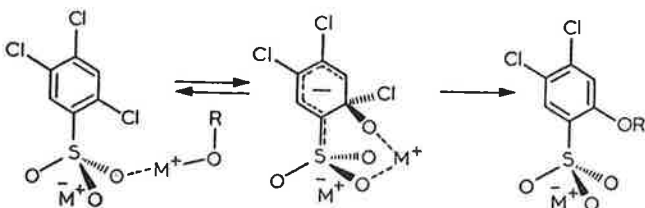
l'augmentation de la constante de vitesse en position *ortho*, pour tous les cations, lors du passage du méthanol au butanol-2 ainsi que par la vitesse supérieure de l'alcoolate de lithium comparée à celle de l'alcoolate de potassium ;

l'augmentation de la réactivité en *ortho* par accroissement de la concentration en réactif ;

les différentes variations de sélectivité (*ortho/para*), en fonction du cation, suivant le solvant :



l'inversion de sélectivité, dans le butanol-2 lorsque les ions sont complexés par un éther couronne.



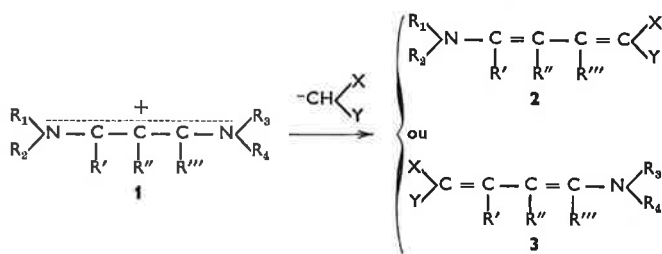
Ces résultats ont été appliqués en synthèse pour préparer différents ortho-alkoxy ou hydroxy benzènesulfonates alcalins halogénés. (I.P.S.O.I., Université d'Aix-Marseille III, Rue Poincaré, 13397 Marseille Cedex 4.)

### 5. Réactions des sels d'(amino-3 allylidène) ammonium sur les carbanions,

par A. Reliquet et F. Reliquet-Clesse.

Les enchaînements 1 sont des électrophiles ambidents réagissant par l'un ou l'autre des carbones extrêmes suivant la nature des groupe-

ments aminés et des substituants du squelette carboné :



La structure des composés 2 ou 3 a été établie sur la base de synthèses indépendantes.

Dans certains cas, l'échange des substituants aminés — NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>/— NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub> a été mis en évidence.

(Laboratoire de chimie organique 2, Université de Nantes.)

### 6. L'hydrogénodichlorure de triéthylammonium Et<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>, HCl<sub>2</sub><sup>-</sup> utilisé comme agent d'addition de HCl à la triple liaison acétylénique,

par J. Cousseau et L. Gouin.

Par son anion HCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, l'hydrogénodichlorure de triéthylammonium (HDTA) peut se comporter à la fois comme un nucléophile énergique et comme une source de HCl en vertu de l'équilibre :



Ce double caractère en fait un réactif de choix dans l'addition de HCl à la triple liaison — C ≡ C —, et permet d'observer une stéréosélectivité remarquable d'anti-addition vis-à-vis de composés acétyléniques sensibles aux attaques électrophiles, y compris lorsque ces composés sont connus pour conduire à des carbocations vinyliques intermédiaires relativement stables. Nous rapportons ici les résultats obtenus en opposant à HDTA les composés suivants : chlorure de propargyle, phényl-acétylène, phényl-1 propyne, phényl-tertiobutyl-acétylène, et acétylène dicarboxylate de méthyle. Ces résultats, par comparaison avec d'autres travaux réalisés sur l'addition de HCl à certains de ces composés dans d'autres conditions (voir bibliographie) font ressortir l'intérêt de l'anion HCl<sub>2</sub><sup>-</sup> utilisé comme entité réactive tant du point de vue de la synthèse que de celui du mécanisme réactionnel dont nous proposons une interprétation.

H. G. Viehe, Chemistry of Acetylenes, M. Dekker, New York, 1969.

J. Cousseau et L. Gouin, Bull. Soc. Chim., 1974, p. 2955, 1976, sous presse.

R. Maroni, G. Melloni et G. Modena, J. Chem. Soc., Perkin I, 1973, p. 2491.

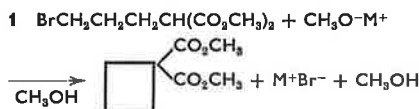
R. C. Fahey, M. T. Payne et D. J. Lee, J. Org. Chem., 1974, 39 (8), 1124.

(Laboratoire de chimie organique, Institut de Recherches Scientifiques et Techniques, Université d'Angers.)

### 7. Influence de la nature du cation sur la vitesse de cyclisation du ω-bromopropylmalonate de méthyle sous l'action de méthylates alcalins,

par H. Ginsburg, G. Née et Mlle B. Tchoubar.

Nous avons constaté que la réaction de cyclisation 1 est plus rapide avec CH<sub>3</sub>OLi qu'avec CH<sub>3</sub>ONa. Ce résultat nous a amené à étudier par U.V. l'équilibre 2 qui est le premier stade de la réaction.



Pour R = BrCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, BrCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, M = Li, Na

Cette étude a montré qu'à la même concentration CH<sub>3</sub>OLi se comporte vis-à-vis de ces substrats acides comme une base plus forte que CH<sub>3</sub>ONa. Ce résultat va à l'encontre des données de la littérature basées sur la mesure de la fonction H<sub>+</sub> de Hammett.

L'interprétation de ce phénomène sera discutée. (G.R. n° 12, Thiais.)

**8. Interaction du cation sodium avec les solvants oxygénés et les sucres : étude par R.M.N. du sodium-23,**  
par C. Detellier et P. Laszlo.

En résonance magnétique nucléaire du sodium-23, les déplacements chimiques de  $\text{NaClO}_4$  dans des mélanges binaires de solvants oxygénés mettent en évidence la tétracoordination du cation sodium. L'étude de la compétition des glymes avec l'alcool tétrahydrofurique indique la formation d'intermédiaires monocycliques dans le cas du monoglyme et d'un intermédiaire bicyclique unique dans le cas du diglyme et du triglyme. L'analyse indépendante des largeurs de raie confirme cette conclusion.

Dans la pyridine, la largeur de raie du signal observé est extrêmement sensible à la présence de faibles quantités d'un sucre : une molécule de sucre remplace une molécule de pyridine dans la couche de coordination du cation sodium,  $\gamma$  provoquant une dissymétrie importante. (Institut de Chimie, Université de Liège, Sart-Tilman par 4000 Liège, Belgique.)

**9. Relaxation kinetics of ion-pair formation and dissociation in non-aqueous solutions,**  
par A. Persoons.

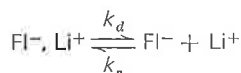
A new relaxation method is presented which allows the investigation of ion-pair formation, ionic aggregation and solvation phenomena in organic media. The new technique is based on the non-Ohmic behaviour of electrolytic resistances under high electric field strength. This non-linearity, due to an increase in ionic dissociation upon the application of an electric field, is known as the field-dissociation effect or second Wien effect. It is clear that this effect allows for the possibility of using pulsed high voltage fields to modulate the conductivity of ionic solutions. In our experimental set-up a square-wave, modulated high frequency (0.1-5 MHz) voltage of high amplitude (1-10 kV) obtained from a power oscillator is used to modulate the conductivity of a sample solution. The extent of this conductivity modulation is measured with a superposed sinusoidal signal obtained from a generator running in synchrony with the square wave that modulates the high voltage. We have here essentially a modulator circuit where, as the result of the different intermodulation products, signals appear which have frequencies not originally present. For convenience we have chosen to measure the d.c. intermodulation signal. Because the conductivity modulation is due to a shift in ionic equilibrium the intermodulation signals are a direct measure of this shift. At modulation frequencies around the reciprocal relaxation time of the ionic equilibrium the conductivity increase will lag behind the electric field perturbation. As a result the modulation efficiency will decrease and we therefore observe a dispersion in the intermodulation signals with increasing frequencies. This dispersive behaviour can be related directly to the relaxation time of the ionic equilibrium. The kinetic, and thermodynamic, parameters describing this ionic equilibrium can be calculated from this relaxation time and the given experimental conditions. Due to the inherent sensitivity of modulation and frequency conversion techniques the method presented is to date the most accurate technique to measure relaxation kinetics of ionic equilibria in media of low permittivity. (Department of Chemistry, K.U. Leuven, B-3030 Heverlee, Belgique.)

**10. Étude par spectroscopie infrarouge de la structure des solutions de cyanures en relation avec leur réactivité nucléophile,**  
par A. Loupy et J. Corset \*.

Les cyanures alcalins ou alcalinoterreux ne sont appréciablement solubles dans les solvants aprotiques (0,1 M) que si ceux-ci sont fortement dissociants : diméthylformamide (DMF), diméthylsulfoxyde (DMSO) ou hexaméthylphosphorotriamide (HMPT). Dans le DMF la réactivité nucléophile des cyanures alcalins ou d'alkylammonium varie beaucoup avec la nature du cation, l'addition de sels d'un même cation possédant un anion peu basique ou d'un polyéther cyclique (dicyclohexyl-18-Crown-6). L'étude par spectrométrie infrarouge des solutions de cyanures dans le DMF ou le DMSO montre que contrairement aux autres sels les cyanures à cette concentration sont notablement associés à l'état de paires d'ions, d'ions triples et d'agrégats. La structure de ces entités sera discutée en relation avec leur réactivité. Le comportement particulier de l'ion cyanure doit être relié à sa très forte basicité, telle que mesurée à partir de l'abaissement de fréquence  $\Delta\nu(\text{OH})$  du méthanol. (G.R. 12, C.N.R.S., 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais et \* Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman, C.N.R.S., 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais.)

**11. Étude de la dissociation et de la solvation du fluorényllithium par modulation du champ électrique,**  
par H. Uytterhoeven, J. Vanzegbroeck, A. Persoons et M. Van Beylen. Les sels de fluorényl sont particulièrement appropriés pour l'étude des phénomènes de solvation de paires d'ions grâce à leur grande sensibilité spectrophotométrique à l'état de solvation.

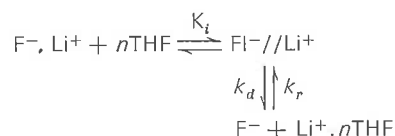
L'étude de ces phénomènes a fait l'objet de recherches intensives surtout par J. Smid et T. Hogen-Esch *et al.* Les techniques employées jusqu'ici n'ont cependant permis que la détermination des équilibres de dissociation et de solvation. Dans le présent travail ces problèmes ont été examinés par une nouvelle technique notamment la modulation du champ électrique, permettant non seulement de déterminer les équilibres dans différentes conditions de solvation mais également les vitesses de dissociation et de recombinaison de la réaction :



dans les différentes conditions.

Ainsi il a pu être démontré que l'ionisation du  $\text{Fl}^-\text{Li}^+$  dans l'éther diéthylique et en présence de faibles quantités de tétrahydrofurane (THF), ne se passe guère par la dissociation directe des paires d'ions intimes, présentes en grande quantité, mais bien par l'intermédiaire d'une faible quantité de paires d'ions séparées par le THF, dont la présence n'a même pas pu être détectée par voie spectroscopique, sauf à basse température.

Les résultats expérimentaux peuvent être interprétés par le mécanisme réactionnel suivant :



où  $\text{F}^-//\text{Li}^+$  représente la paire d'ions séparée par le THF intervenant avec un nombre  $n$  de molécules. Les temps de relaxation mesurés se rapportent à l'ionisation des paires d'ions séparées par le THF et il faut en conclure que le processus de solvation, conduisant à ces paires d'ions, doit être rapide ou bien, s'il est lent, que la perturbation, dont on mesure le temps de relaxation, ne comporte qu'un changement négligeable dans la concentration des paires d'ions séparées par le THF.

(Laboratoire de chimie macromoléculaire et organique, K. Universiteit Leuven, Celestijnenlaan 200 F, B-3030 Heverlee, Belgique.)

**12. Solvation de paires d'ions par des ligands,**  
par P. Huyskens.

L'intervention de paires d'ions dans les mécanismes réactionnels peut être affectée par leur solvation par des ligands présents dans le milieu. Cette solvation utilise les sites spécifiques laissés libres lors du contact des deux ions qui forment la paire.

Dans les milieux peu polaires où la dissociation des paires reste négligeable, cette solvation peut être mise en évidence par calorimétrie directe (1). C'est ainsi que, dans le toluène, les paires ioniques entre l'ion dibutylammonium et divers ions phénolates substitués sont susceptibles de capter une molécule de dibutylamine. L'enthalpie du lien paire ionique-ligand est ici de l'ordre de  $-25$  kJ par mole. Les paires ioniques entre l'ion butylammonium et les mêmes anions peuvent fixer une seconde molécule de base. L'enthalpie du second lien est de l'ordre de  $-11$  kJ.mole $^{-1}$ . Dans les milieux plus polaires ces interactions paires ioniques-ligand peuvent être étudiées par conductimétrie (2). La mesure de la conductivité spécifique en fonction de la concentration formelle en « ionophore » (paires d'ions + cations ou anions) permet de déterminer la constante de dissociation apparente  $K_d$  de la paire ionique.  $K_d$  dépend de la concentration en ligand libre  $L$ . S'il s'agit d'un ligand pouvant solvater les cations, on peut montrer qu'en bonne approximation le rapport entre la constante de dissociation en présence et en absence du ligand obéit à l'équation :

$$r \equiv \frac{K_d}{K_d^0} = \frac{1 + k_1^+L + k_1^+k_2^+L^2 + k_1^+k_2^+k_3^+L^3 \dots}{1 + K_1L + K_1K_2L^2 \dots}$$

où  $k_1^+$ ,  $k_2^+$ ,  $k_3^+$  sont les constantes d'addition successive du ligand au cation et  $K_1$ ,  $K_2$  les constantes d'addition du ligand à la paire. Cette méthode a été utilisée avec succès pour la détermination des valeurs de  $k_1^+$ ,  $k_2^+$  et  $K_1$  dans la complexation de divers sels de dialkylammonium par des bases azotées en milieu nitrobenzénique. Dans le cas où le ligand est une molécule parente de la paire, on a développé une autre méthode qui utilise respectivement l'influence de la concentration du donneur en excès d'accepteur et de celle de l'accepteur en excès de donneur sur la conductivité des solutions (3). Cette méthode a permis de déterminer la constante d'addition de l'iode moléculaire sur la paire  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NI}^+\dots \text{I}^-$  dans le nitrobenzène.

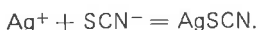
(1) P. Huyskens, *Ind. Chim. Belg.*, 1972, 37, 15.

(2) M.-C. Haulait et P. Huyskens, *J. Phys. Chem.*, 1975, 79, 1812.

(3) G. Poskin et P. Huyskens, *Bull. Soc. Chim. France*, 1976, sous presse.  
(Katholieke Universiteit te Leuven, Celestijnenlaan 200-F, 3030 Heverlee, Belgique.)

**13. Étude infrarouge et Raman de AgSCN en solution dans le N,N-diméthylthioformamide,**  
par D. Paoli et M. Chabanel.

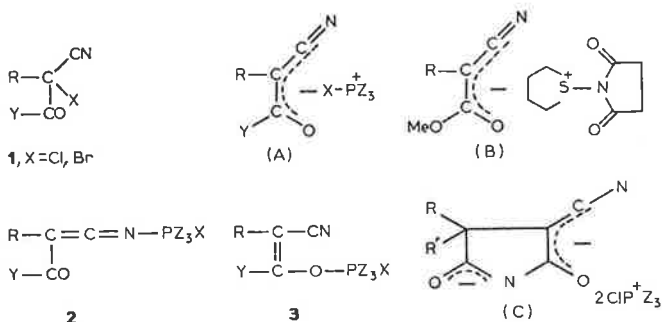
AgSCN, insoluble dans l'eau et dans les solvants usuels, se dissout facilement dans le N,N-diméthylthioformamide (DMTF). Les spectres infrarouge et Raman des solutions permettent de mettre en évidence l'équilibre :



Les vibrations étudiées sont  $\nu(\text{CS})$  et  $\nu(\text{CN})$  du groupement SCN. Pour l'ion  $\text{SCN}^-$ ,  $\nu(\text{CS}) = 738 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu(\text{CN}) = 2056 \text{ cm}^{-1}$ . Pour la paire d'ions AgSCN,  $\nu(\text{CS}) = 721 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu(\text{CN}) = 2080 \text{ cm}^{-1}$ . L'abaissement de la fréquence  $\nu(\text{CS})$  dans AgSCN indique que cette paire d'ions est sous forme thiocyanate, contrairement aux paires d'ions MNCS formées par les cations alcalins (isothiocyanates). Ceci est dû aux fortes interactions argent-soufre qui expliquent également la solubilité élevée de AgSCN dans le DMTF. Le calcul approché de la variation des constantes de force  $k(\text{CS})$  et  $k(\text{CN})$  est possible à condition de faire une hypothèse sur la valeur de  $k(\text{AgS})$ . Quelle que soit l'hypothèse choisie il y a abaissement de  $k(\text{CS})$  (-5 à -10%) et élévation de  $k(\text{CN})$  (+3 à +4%).  
(Laboratoire de spectrochimie moléculaire, U.E.R. de Chimie, Nantes.)

**14. Évolution de paires d'ions comportant un anion mésomère et un cation halophosphonium ou azasulfonium,**  
par A. Foucaud, G. Morel et S. Khamisithideth.

La réduction de certains dérivés halogénés par une phosphine ou un phosphite  $\text{PZ}_3$  conduit à divers intermédiaires dont certains, très réactifs, sont intéressants en synthèse. L'évolution de ces réactions, en milieu apolaire, fait intervenir des paires d'ions. Ainsi, l'action de  $\text{PZ}_3$  sur un composé  $\alpha$ -cyano carbonyle **1** conduit à la paire d'ions (A) qui se réarrange en **2** ou **3**. Les paires d'ions qui comportent un cation azasulfonium évoluent, dans certains cas, en donnant des radicaux (paires d'ions B). Enfin, le réarrangement de sel de type C qui comportent deux cations halophosphonium et un dianion, conduit à une phosphobétaïne.

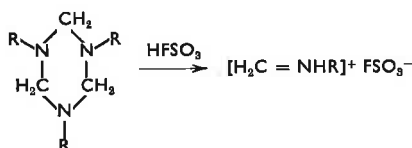


(Groupe de chimie structurale, Université de Rennes.)

**15. Constantes de couplage R.M.N.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$ - $^{14}\text{N}$  des sels d'iminium,**

par R. Merenyi, M. W. Baum, J. Galloy, M.-L. Hougardy, B. H. Patwardhan et R. Verbruggen.

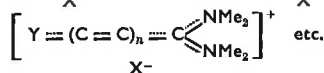
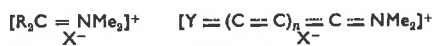
La spectroscopie R.M.N. nous a permis l'étude structurale de nombreux sels d'iminium synthétisés dans notre laboratoire. Nous avons en outre pour compléter ces études synthétisé un certain nombre de sels N-monosubstitués et non substitués :



Parmi les paramètres R.M.N. les constantes de couplage suivantes sont caractéristiques :  $^1J_{\text{CH}}$  des  $\text{N}^+\text{CH}_3$  et des  $\text{H}_2\text{C} = \text{N}^+$ ,  $^1J_{\text{CN}}$ ,  $^1J_{\text{NH}}$ ,  $^2J_{\text{HH}}$ . D'autres montrent une analogie aux dérivés de l'éthylène comme les couplages  $^3J_{\text{HC}=\text{NH}_2}$ .

L'actualité chimique - Mai 1976

La dépendance de  $^1J_{\text{CH}}$  des groupements  $= \text{N}^+\text{CH}_3$  vis-à-vis de la localisation de la charge positive a été examinée dans la série suivante :



R = H, alkyl, aryl, hlg., Y = NMe<sub>2</sub>, Oalkyl, X = Cl, HCl<sub>2</sub>, BF<sub>4</sub>, SbCl<sub>6</sub>

Nous avons essayé de relier ce paramètre à une valeur d'électro-négativité effective.

(Unité de Chimie Organique, Université de Louvain, 1, place Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique.)

**16. Contribution à l'étude de la structure ionique des sels d'immonium. Temps de relaxation  $^{13}\text{C}$  et effets de concentration sur le déplacement chimique,**

par C. Rabiller, J. P. Renou et G. J. Martin.

Dans le cadre d'une étude sur les relations entre la structure ionique

des sels d'immonium  $\text{R} \begin{matrix} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{matrix} \pm \text{C} \begin{matrix} \diagup \\ \text{X} \\ \diagdown \end{matrix} \text{B}^-$  et leur réactivité, nous avons

déterminé les paramètres R.M.N.  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  de ces intermédiaires réactionnels dans divers solvants et à différentes concentrations. Nous étudierons le comportement des sels par l'intermédiaire des déplacements chimiques ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) et des temps de relaxation spin-réseau ( $T_1$   $^{13}\text{C}$ ) en tentant d'associer ces paramètres aux mouvements moléculaires. La mesure de l'effet nucléaire Overhauser  $^{13}\text{C}$  montre la contribution majoritaire d'une relaxation dipôle-dipôle des groupes méthyles des sels d'immonium. Ces résultats sont discutés en fonction d'une structure en paires d'ions.

(L.C.O.P., E.R.A. C.N.R.S. n° 315, U.E.R. de Chimie, B.P. 1044, 44037 Nantes.)

## Communiqués

### Division de chimie organique

#### VI<sup>e</sup> Journées du Groupe Français des Glucides

Les VI<sup>e</sup> Journées annuelles du Groupe Français des Glucides seront organisées du 23 au 25 septembre 1976 à l'Université de Grenoble sous le patronage de la Société Chimique de France et de la Société de Chimie Biologique.

Des conférences, des communications d'une durée de 20 minutes, des tables rondes ainsi que des séances par affichages sur des thèmes touchant à la chimie organique et à la biochimie des glucides et des glycoconjugués sont prévues. Aucune limitation de thème n'est imposée, mais les communications sont préférentiellement souhaitées dans les domaines de la réactivité anomérique, la synthèse oligo et polysaccharidique par couplage anomérique ou modification sélective chimique ou enzymatique, les méthodes physicochimiques d'études structurales, les nucléosides, les polysaccharides végétaux et bactériens, la purification et le mode d'action des glycosyl-transférases et des glycosidases, l'interaction lectine-glucide.

Le logement sera assuré, au gré des participants, en résidence universitaire ou en hôtel. Les inscriptions définitives ainsi que les résumés des communications devront parvenir avant le 15 juin à M. Jacques Defaye, Président du Groupe, Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales, C.N.R.S., 53 X, 38041 Grenoble Cedex.

### Groupe de photochimie

Au cours de sa réunion qui s'est tenue le 7 février dernier à l'École de Physique et de Chimie de Paris, le Groupe a présenté deux conférences.

La première par le Professeur Boué, de Bruxelles :

*Propriétés des diènes conjugués acycliques électroniquement excités,* et la seconde, par le Professeur Salem, d'Orsay :

*La polarisation soudaine en photochimie. Application à la transformation d'un photon en signal électrique dans le processus de la vision.*

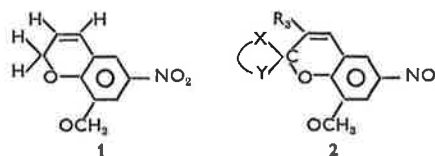
Par ailleurs, les communications suivantes ont été présentées :

R. Lesclaux et Pham Van Khe (Bordeaux) :

*Études cinétiques de réactions du radical  $\text{NH}_2$  par photolyse à éclairs en phase gazeuse.*



J. P. Desvergne, R. Lapouyade et H. Bouas-Laurent (Bordeaux) : *Photochimie des solides organiques : rôle des imperfections dans la photodimérisation d'hydrocarbures aromatiques polynucléaires.* L'école israélienne a rendu familier le concept de topochimie pour les réactions de l'état solide. Dans le cas de la photodimérisation, une réaction topochimique implique que la stéréochimie des produits est contrôlée par l'orientation et la distance mutuelles des monomères dans la maille cristalline. Les auteurs montrent que, dans le cas de l'acide acénaphthylène-1 carboxylique la photodimérisation topochimique observée peut débiter aux zones de dislocations. On montrera aussi le rôle des différentes dislocations (révélées par décapage et observation microscopique), dans la photodimérisation non topochimique de deux dérivés anthracéniques isomères. La fluorescence de ces composés, en solution et à l'état cristallin, a été étudiée et le rôle des « excimères », dans la réactivité sera discuté. (Une partie de ce travail a été réalisée en collaboration avec le professeur J. M. Thomas, Pays de Galles.)



D'abord nous proposons un classement des différents niveaux énergétiques singulet et triplet de plus basse énergie de type  $n, \pi^*$  et  $\pi, \pi^*$  pour la molécule de chromène **1**, en essayant de relier la répartition des niveaux aux propriétés photochromes en général. Puis nous discutons de façon critique le concept de transfert d'énergie intramoléculaire avancé par plusieurs auteurs, en comparant les spectres d'absorption et d'émission de phosphorescence de spiropyranes et de leurs éléments constitutifs (partie hétérocyclique de « gauche » et partie chromène).

A. Després et E. Migirdicyan (Orsay) : *Effets de température sur les durées de vie et les spectres de phosphorescence des diméthylbenzaldéhydes dispersés dans le durène cristallin.*

A. Braun, J. Schultz et J. Faure (Mulhouse) : *Rendements quantiques de photoisomérisation de phénylfuroxannes.*

G. Vermeersch, N. Febvay-Garot, S. Caplain et A. Lablache-Combié (Lille) : *Photo-C.I.D.N.P. de l'acridine et de quelques dérivés.*

La C.I.D.N.P. a permis de montrer que lors de la photoréaction de l'acridine, l'état réactionnel variait avec le solvant : état singulet dans les alcools et éthers, état triplet (vraisemblablement  $n, \pi^*$ ) dans le diphenylméthane.

D'autre part, cette technique a permis de mettre en évidence dans le cas des benzo (a) et (c) acridines (pour la formation des produits d'addition avec le solvant), deux voies réactionnelles — soit recombinaison directe des radicaux dans la paire radicalaire — soit recombinaison après diffusion, dont l'importance relative semble liée à la position du groupement benzo et à la réactivité du solvant.

J. Audureau, C. Filiol, P. Boule et J. Lemaire (Clermont) : *Photolyse et photooxydation du phénol en solution aqueuse.*

P. Appriou et R. Guglielmetti (Brest) : *Discussion à propos des spectres d'absorption et d'émission de spiropyranes photochromes et de chromènes correspondants.*

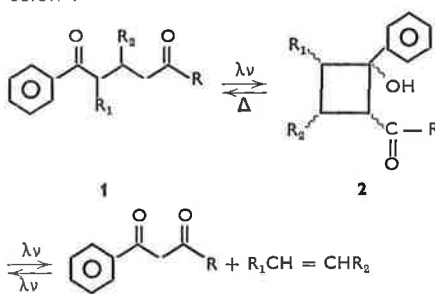
Dans les molécules spiropyraniques, la partie benzopyranique (ou chromène) semble responsable de la photocoloration, par suite de l'ouverture photochimique au niveau de la liaison C-spiroannique-oxygène.

D'autre part, la présence de groupements  $\text{NO}_2$  et  $\text{OCH}_3$  sur la partie benzopyranique confère aux spiropyranes de bonnes propriétés photochromiques.

Nous avons réussi à synthétiser le nitro-6 méthoxy-8 (2H) chromène **1** qui représente donc le modèle précis pour la partie de « droite » d'une molécule spirannique **2** convenablement photocolorable.

P. F. Casals, J. Ferard et R. Ropert (Le Mans) : *Photoaddition de dicétones-1,3 aromatiques sur divers styrènes : orientation et spécificité.*

L'irradiation (benzène, 310-320 nm) de dicétones-1,5 aromatiques du type **1** conduit à côté des fragmentations classiques (« Norrish I et II ») à une coupure en dicétones-1,3 et alcène le plus substitué selon :



Cette fragmentation, qui possède un parallèle très étroit en spectrométrie de masse, ne peut s'expliquer que par la formation d'acyl-2 cyclobutanols du type **3** qui sont ensuite scindés photochimiquement. Nous avons étudié la synthèse de ces acyl-2 cyclobutanols par photoaddition inverse de dicétones-1,3 aromatiques (dibenzoylméthane et benzoylacétone) sur des alcènes eux-mêmes aromatiques (styrène,  $\alpha$ -méthyl styrène,  $\beta$ -méthyl styrènes Z et E, stilbènes Z et E). Cette photoaddition, qui conduit en réalité aux dicétones-1,5 **1** de décyclisation des acylcyclobutanols **2**, présente à la fois une stéréospécificité et une orientation très nettes : il ne se forme qu'un seul diastéréoisomère d'une seule des dicétones **1** possibles. Ces deux aspects de la photoaddition sont discutés et un mécanisme proposé.

La prochaine réunion est prévue dans les mêmes locaux le 22 mai 1976. Pierre Courtot, Secrétaire.

# Sur les Journées de Chimie Organique d'Orsay

15-16-17 septembre 1976

Les organisateurs des Journées d'Orsay 1976, désireux, malgré la conjoncture défavorable, de maintenir et si possible d'améliorer encore cette belle manifestation de la chimie organique française, ont décidé d'apporter les quelques innovations suivantes :

- les conférences seront au nombre de neuf : *trois conférences générales et six (trois + trois) données* dans le cadre de deux symposiums ;
- toutes les communications seront faites par « affiches » comme l'an dernier ;
- comme l'an dernier également une contribution financière sera demandée à chaque participant.

## Conférences générales

C. W. Rees, Liverpool : Some New Nitrogen Heterocyclic Structures and Reactions ;

D. J. Cram, U.C.L.A. : Host-Guest Chemistry. Rational Racemate Resolution, Transport and Catalysis through Complexation.

L'accord définitif du 3<sup>e</sup> conférencier prévu n'est pas encore parvenu au moment où nous mettons sous presse.

## Symposium

Métaux de transition et synthèse organique

H. Felkin, Gif : Activation des réactifs de Grignard par les complexes du nickel ;

R. Petit, Austin : Homogeneous Catalysts for the Direct Conversion of Carbon Monoxide and Water to Methanol and Hydrogen ;

C. P. Casey, Madison : Model Studies of the Olefin Metathesis Reaction.

## Symposium

R.M.N. du <sup>13</sup>C

G. J. Martin, Nantes : Applications structurales et dynamiques de la R.M.N. du carbone à l'étude d'intermédiaires réactionnels ioniques ;

A. I. Scott, Yale : Biosynthesis of Porphyrins and of Vitamin B<sub>12</sub> ;

W. V. Philipsborn, Zurich : <sup>13</sup>C-N.M.R. of transition metal complexes and their structure and dynamics in solution.

## Communications

1. Toutes seront données par « affiches ». Elles seront regroupées en cinq séances d'une vingtaine de communications chacune, qui dureront 1 h 30 et occuperont cinq des six demi-journées. Ces séances seront décalées par rapport aux conférences des symposiums et permettront l'assistance aux unes et aux autres. Elles auront lieu dans le

## Renseignements importants

**Hébergement :** Une convention de location de chambres dans une résidence du campus est en cours d'engagement avec le CROUS, mais n'est toutefois pas encore acquise de façon définitive. Elle porte sur un centaine de chambres, et implique que les participants intéressés se fassent connaître le plus rapidement possible afin que l'engagement puisse être renégocié en vue d'un réajustement éventuel.

**Participation aux frais :** Comme l'an dernier la participation aux frais, impérative pour pouvoir communiquer, recevoir les résumés des conférences et communications, etc., est fixée à 50 F, sauf pour les étudiants, assistants et attachés de recherche, pour lesquels elle est limitée à 20 F (voir fiche d'inscription et d'hébergement).

**Informations à paraître :** Dans *L'actualité chimique* de juin, on trouvera les horaires et les titres des conférences et communications. Aux Journées d'Orsay, dès la veille de l'ouverture, à savoir le 14 septembre 1976 à 16 heures, il sera remis aux participants inscrits un fascicule broché comportant notamment, avec l'organigramme détaillé de cette manifestation, les photos des conférenciers, les résumés des conférences et des communications, etc.

**Accueil :** L'accueil des participants aura lieu dans le hall d'entrée du Bâtiment des Colloques (Bât. 338).

*Bâtiment 338 dit Bâtiment des Colloques* où aura lieu l'accueil des participants et où se tiendra également l'exposition de livres des différentes maisons d'édition.

2. Un panneau de contre-plaqué \* de 1,20 × 1,20 m sera à la disposition de toute personne ou de groupe de personnes présentant une communication ; celle-ci y sera « affichée » le plus astucieusement possible et son auteur ou l'un des auteurs se tiendra près d'elle pendant la durée de l'exposition (— 1 h 30) à la disposition des congressistes pour répondre à leurs questions et participer aux discussions.

Sur une hauteur de 20 cm environ, la partie supérieure du panneau devra comporter, en grosses majuscules, écrites par exemple sur trois feuilles de papier 21 × 30 cm disposées horizontalement et bout à bout, et fixées au moyen d'un ruban adhésif \*, le titre de la communication et les noms du (ou des) auteur(s) et du laboratoire. Au-dessous il restera assez d'espace pour placer par exemple une douzaine d'autres feuilles 21 × 30 cm ou une surface de papier équivalente, qui comporteront les éléments essentiels de la communication. Bien sûr, celle-ci devrait être d'autant plus efficace qu'elle aura un caractère publicitaire : peu de texte, mais surtout des formules, des graphiques, des titres et des sous-titres, l'essentiel devant être déchiffrable à 2 ou 3 m de distance. Comme pour les communications orales on peut prévoir que clarté et concision devraient être les qualités principales de ces « affiches ».

3. Toute demande de communication « par affiche » reste assortie de l'obligation d'envoi du résumé traditionnel destiné à être publié et qui devra parvenir

*avant le 20 juin 1976*

à M. Leyendecker, Secrétaire de la Division de Chimie Organique, Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

\* Fourni par les organisateurs.

J. M. CONIA  
F. LEYENDECKER  
M. MAUMY

# Compte rendu des séances des Sections régionales

## Section de Montpellier

### Réunion du vendredi 20 juin 1975

Présidence : M. Lamaty

Au cours de cette réunion, M. le Professeur Lindmann Bjorr a prononcé la conférence suivante :  
*Étude par R.M.N. des liaisons entre ions et molécules d'eau dans des solutions de tensio-actif.*

### Réunion du lundi 7 juillet 1975

Présidence : M. Lamaty

Au cours de cette réunion, la conférence suivante a été prononcée par M. Portier :  
*Chimie du fluor, bilan et perspectives.*

### Réunion du mardi 30 septembre 1975

Présidence : M. Lamaty

Au cours de cette réunion, M. le Professeur Hadzia a prononcé la conférence suivante :  
*Liaison hydrogène symétrique.*

### Réunion du jeudi 2 octobre 1975

Présidence : M. Lamaty

Au cours de cette réunion, le Professeur Livage a prononcé la conférence suivante :  
*R.P.E. et champs de ligands, Applications à la chimie du solide et à la chimie moléculaire.*

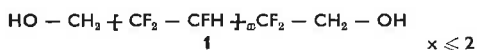
### Réunion du vendredi 19 décembre 1975

Présidence : M. Lamaty

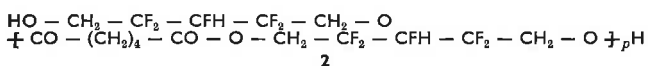
Au cours de cette réunion, les communications suivantes ont été présentées :

*Synthèse de polymères fluorés,*  
par B. Boutevin et Y. Pietrasanta.

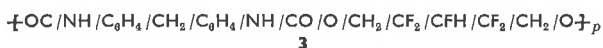
Par transformation chimique des extrémités des télomères du chlorotrifluoroéthylène et du tétrachlorure de carbone, nous avons préparé des diols fluorés de structure **1**.



Ces diols ont été utilisés comme précurseurs dans la synthèse de polyesters et de polyuréthanes. L'action du dichlorure de l'acide adipique sur un excès connu de diol **1** conduit à des polyesters dihydroxylés fluorés **2** de masses moléculaires comprises entre 1 000 et 10 000.



Avec le diphenyl méthane-4,4' diisocyanate et les diols **1** et **2**, nous obtenons respectivement des polyuréthanes rigides **3** et des élastomères.



(Laboratoire de chimie appliquée, E.N.S.C.M., Montpellier.)

*Télomérisation par catalyse redox : addition du tétrachlorure de carbone sur des monomères diéthyléniques,*  
par M. Corallo et Y. Pietrasanta.

Nous effectuons la synthèse des composés d'addition 2 : 1 du tétrachlorure de carbone sur des monomères diéthyléniques du type :



Q étant un groupement alkyle ou aryle possédant diverses fonctions ou hétéroatomes. Les produits d'addition ont pour formule générale :



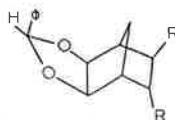
Nous observons cependant dans certains cas la formation prépondérante de composés de monoaddition, ainsi que l'existence de réaction de **dégradation ou de polymérisation**.  
(Laboratoire de chimie appliquée, École Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier Cedex.)

*Ouverture acidocatalysée de l'acide exo tricyclo[3.2.1.0<sup>3,4</sup>]octane-6 exo, -7 endo dicarboxylique,*  
par L. Chiche, J. Coste, F. Plenat et H. Christol.

L'acide exo tricyclo[3.2.1.0<sup>3,4</sup>]octane-6 exo, -7 endo dicarboxylique, traité par l'acide formique, conduit à 58 % de composés résultant de la rupture de la liaison -2,4 avec isomérisation en oléfines diacides bicyclo[3.2.1]octanique (20 %) ou attaque nucléophile externe en formiates diacides bicyclo[3.2.1]octaniques (80 %). On isole également 12 % de composés à squelette méthyl bicyclo[2.2.1]heptanique, provenant d'une rupture de la liaison -2,3 ou -3,4; on obtient enfin 30 % de lactones bicyclo[3.2.1]octaniques résultant de l'attaque nucléophile intramolécule du groupe carboxylique endo avec rupture de la liaison -2,4.  
(École Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier Cedex.)

*Phényl-2 dioxolannes-1,3 de cis exo bicyclo[2.2.1]heptanes diols fonctionnels : participation à l'ouverture,*  
par A. Bazbouz, J. Coste, F. Plenat et H. Christol.

L'action du N.B.S. sur le composé **1a** conduit à 89 % de bromo-2 endo benzyloxy-3 exo bicyclo[2.2.1]heptane et à 11 % de bromo-2 exo benzyloxy-7 syn bicyclo[2.2.1]heptane provenant d'une transposition de Wagner-Meerwein. La même réaction effectuée sur le composé **1b** conduit uniquement à la benzyloxylactone résultant de la participation du groupement carbométhoxyle à l'ouverture du dioxolanne.

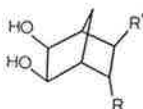


**1a** R = R' = H  
**b** R = CO<sub>2</sub>Me; R' = H  
**c** R = CH<sub>2</sub>Cl; R' = CO<sub>2</sub>Me

A partir du composé **1c**, on obtient le carbométhoxy-2 exo chlorométhyl-3 endo benzyloxy-5 exo bromo-6 endo bicyclo[2.2.1]heptane : il n'y a pas de participation du chlore à l'ouverture. La structure de ces composés est prouvée par R.M.N. et par voies chimiques.  
(École Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'École Normale, 34075 Montpellier Cedex.)

*Phényl-2 dioxolannes-1,3 de cis exo bicyclo[2.2.1]heptanes diols : équilibrage et structure,*  
par A. Bazbouz, J. Coste, F. Plenat et H. Christol.

L'action du benzaldéhyde sur les cis exo-2,3 bicyclo[2.2.1]heptanes diols **1**, en présence d'acide *p*-toluène sulfonique, conduit aux phényl-2 dioxolannes correspondants possédant le groupement phényle en position syn par rapport au pont méthylénique. L'équilibrage de ce composé montre que le produit cinétique est également le produit thermodynamique. Les structures respectives de ce composé et de son isomère, possédant le groupement phényle en position anti



**a** : R = R' = H  
**b** : R = COOCH<sub>3</sub>, R' = H  
**c** : R = CH<sub>2</sub>Cl, R' = COOCH<sub>3</sub>



par rapport au pont, sont prouvées par action de l'ion hydrure sur les cations correspondants, et étayées par les données spectrographiques R.M.N.

(École Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'École-Normale, 34075 Montpellier Cedex.)

## Section de Reims

### Réunion du 6 novembre 1975

Présidence : Mme Laforgue

Au cours de cette séance, la conférence suivante a été présentée par le Professeur Noninski (Université de Sofia) :

*Applications théoriques et pratiques d'une électrode tournante à surface continuellement renouvelée.*

Description de l'électrode. Applications. Détermination du potentiel et charge nulle des métaux solides. Identité des concepts de potentiel de charge nulle du métal et du potentiel de demi-vague de ses cations déterminé à l'aide de cette électrode. Utilisation en polarographie, en corrosion. Détermination directe des courants partiels des réactions électrochimiques, etc.

### Réunion du jeudi 4 décembre 1975

Président : M. Lacoume

Au cours de cette réunion, M. J. Bolte (Université de Clermont-Ferrand) a prononcé la conférence suivante :

*Sur le mode d'action de composés antimalariaux. Étude de modèles du complexe chloroquine-A.D.N.*

### Réunion du jeudi 18 décembre 1975

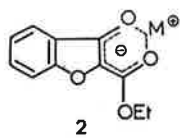
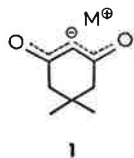
Présidence : M. Pete

Au cours de cette réunion la conférence suivante a été prononcée :

*Réactivité ambidente d'énolates  $\beta$ -dicarbonylés,*  
par Dr G. Bram.

Trois aspects de la nucléophilie ambidente d'énolates  $\beta$ -dicarbonylés sont discutés :

La comparaison des effets de sels sur la réaction avec IMe des énolates **1** et **2** met en évidence l'importance de la conformation de l'énolate.



La réaction dans le DME et l'énolate de sodium de  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$  avec une série d'électrophiles éthylants  $\text{EtX}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{SO}_4\text{Et}, \text{TsO}, \text{FSO}_3, \text{CF}_3\text{SO}_3$ ) permet de discuter l'effet du groupe partant sur la réactivité globale de l'énolate et sur l'orientation de la réaction d'alcoylation.

L'influence de complexants des cations comme les glymes, le poly-éther couronne « 18-couronne-6 » et le cryptant « 2,2,2 » sur la nucléophilie ambidente de l'énolate de sodium de  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ . (Université de Paris-Sud).

Les communications suivantes ont ensuite été présentées :

*L'effet magnétoélectrolytique sur la formation de bulles cathodiques,*  
par M. Fahidy.

L'influence des champs magnétiques homogènes sur le processus du transfert de matière cathodique dans une cellule de laboratoire pour raffinage électrolytique (Ni) est étudiée. Cet effet se manifeste par l'existence de trois régions de rendement différent, ce qui est

L'actualité chimique - Mai 1976

interprété par l'importance relative entre les forces magnétohydrodynamiques et la force de poussée sur les bulles de gaz. (Université de Waterloo, Canada).

*Mécanisme de l'oxydation acéto-chromique du méthoxy-3 œstratriène-1,3,5 (10),*  
par P. Aclinou et B. Gastambide.

L'oxydation du composé mentionné dans le titre conduit, d'après la littérature, à un céto-11 ( $\text{HO}^{\beta}$ ). Pour expliquer la formation de ce composé, d'autres auteurs ont proposé la séquence suivante : attaque en  $\alpha$  du noyau avec formation d'un alcool en 9 se déshydratant aussitôt pour donner un tétraène avec double liaison en 9 (11); l'époxyde formé ensuite se transformerait selon une voie non précisée en céto-11. L'étude des divers produits intermédiaires isolables montre que cette séquence est plausible : en particulier la formation d'un céto-aldéhyde provenant d'une scission 9-11 est en faveur du passage par le tétraène.

L'isolement d'un oxo-11 ayant un hydrogène en  $9\alpha$  (moins stable que  $9\beta$ ) amène cependant à se demander s'il n'existe pas une deuxième séquence que l'on essaye actuellement de mettre en évidence. (Laboratoire de chimie organique de la Faculté des Sciences de Reims).

*Coupage de glycosides aromatiques par l'ozone : analyse par spectrométrie de masse de chaînes oligosaccharidiques complexes,*  
par M. Gastambide-Odier.

Cette nouvelle méthode de coupure des glycosides aromatiques a été appliquée avec succès à l'étude de la chaîne trisaccharidique du mycoside A.

L'anhydride peracétylé résultant de l'oxydation du mycoside A peracétylé par l'ozone a un poids moléculaire de 1216. Le pic le plus élevé du spectre de masse,  $m/e$  751, résulte de la perte d'une chaîne latérale acyle fixée sur le carbone 2 du désoxyfuranose terminal de ce trisaccharide. La coupure de ce composé est caractéristique de la structure proposée. Cette dernière est confirmée par l'examen du spectre de masse du mycoside A peracétylé et par les résultats de méthylation par l' $\text{ICD}_3$ . La chaîne trisaccharidique du mycoside A contient 3 désoxyhexoses dont 2 sont monométhylés. (Laboratoire de biochimie microbienne, Faculté des Sciences de Reims).

*Coordination du soufre sur les métaux de transition : structure cristalline et moléculaire d'un complexe du nickel avec l'acide thio (diacétique),*  
par J. Delaunay et Ch. Kappenstein.

Le soufre sous forme de thioéther dans un acide carboxylique se coordonne fortement aux métaux de transition, en particulier au nickel. Dans le cas de l'acide thio (diacétique)  $\text{S}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ , il se forme un solide  $\text{Ni}[\text{S}(\text{CH}_2\text{COO})_2]_2\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dont la structure cristalline et moléculaire a été résolue par diffraction de rayons X, en utilisant la méthode photographique de Weissenberg : la maille est monoclinique (groupe de symétrie  $\text{P}2_1/c$ ) et contient 4 molécules.

Le nickel possède un environnement octaédrique, les deux atomes de soufre étant en position *cis*. Les ions  $\text{K}^+$  sont coordonnés aux molécules d'eau et aux atomes d'oxygène des groupements carboxyliques.

Les distances et angles des liaisons sont donnés et comparés à ceux de structures analogues.

(Laboratoire de chimie minérale).

*Dérivés 2,7-dihydrogénés d'alcaloïdes indoliques : préparation, configuration, intérêt,*  
par M. Doe de Maindreville, J. Levy et J. Le Men.

Les dérivés 2,7-dihydrogénés de plusieurs alcaloïdes indoliques sont préparés au moyen de  $\text{CNBH}_3\text{Na}$  en présence de  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ . La configuration des deux nouveaux centres d'asymétrie est déterminée par I.R., R.M.N. et C.D. Les composés du titre donnent accès aux dérivés N-méthylés et N-acétylés des alcaloïdes-parents, ainsi qu'à des composés 10-hydroxylés. (Faculté de Pharmacie de Reims).

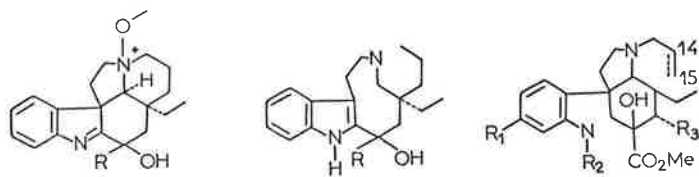
*Sur les réarrangements oxydatifs de la tabersonine,*  
par B. Gourdiér, G. Hugel, J. Le Men et J. Levy.

Les résultats de l'oxydation chimique de la tabersonine et photochimique de la vincadifformine, sont présentés. L'un des composés obtenus, la déhydro-14,15 vincamine, après oxydation par l'iode fournit un intéressant dérivé iodé insaturé dont la structure est établie. (Faculté de Pharmacie de Reims).

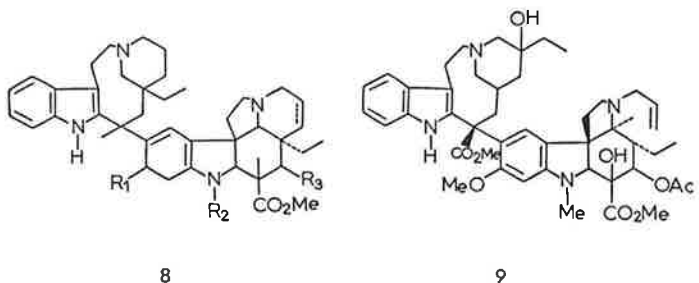
Sur l'hémisynthèse d'alkaloïdes doubles apparentés à la vincaléukoblastine,

par J. Levy, G. Hugel, D. Royer et J. Le Men.

L'hydroxy-16 déhydro-1,2 aspidospermidine N-oxyde **1** fournit, par hydrogénation catalytique et selon les conditions opératoires, l'hydroxy-16 vincadine **3** et l'hydroxy-16 méthoxy carbonyl-16 aspidospermidine **5**, aisément transformée en dérivé N-méthyle **6**. Dans les mêmes conditions l'hydroxy-16 déhydro-1,2 aspidospermidine **2** fournit l'hydroxy-16 aspidospermidine **4**.



Les dérivés **3** et **4**, condensés avec la vindoline naturelle **7** ou son analogue hémisynthétique **6**, fournissent des alcaloïdes doubles de structure générale **8**, analogues structuraux de la vincaléukoblastine **9**.



(Faculté de Pharmacie de Reims).

Transposition thermique de phényl vinyl aziridines,

par J. C. Pommelet et J. Chucho.

Des phényl vinyl aziridines *cis* et *trans* sont préparés de façon stéréospécifique. Leur thermolyse conduit à des pyrrolines-2 dont la stéréochimie dépend de la configuration *cis* ou *trans* de l'aziridine de départ. Les résultats sont comparés à ceux obtenus en série époxydique. (Laboratoire de chimie organique physique.)

Photolyse d'un alkyl N-aryl sulfonyl énamino cétones,

par J. Cossy et J. P. Pete.

Le photoréarrangement de ces composés peut être apparenté à la réaction de photo fries. Nous discuterons le mécanisme de cette réaction, et son intérêt synthétique sera mis en évidence. (Laboratoire de photochimie.)

## Section de Toulouse

### Réunion du mardi 21 octobre 1975

Présidence : Monsieur Poilblanc, Président

Au cours de cette réunion, les communications suivantes ont été présentées :

La liaison As-N dans quelques composés de l'arsenic trivalent. Étude en spectrographie infrarouge du vibreur (As)N—H", par N. Ayed \*, M. Haddad \*, B. Baccar \*, R. Mathis \*\* et F. Mathis \*\*.

L'absorption I.R. du vibreur (As)N—H dans les aminoarsines montre l'existence de deux bandes de valence  $\nu_{0-1}(\text{NH})$  dont l'écartement est plus grand que celui observé dans le cas des aminophosphines correspondantes.

L'étude de l'effet de solvant sur la fréquence  $\nu_{0-1}(\text{NH})$  du motif (As)N—H, et la réaction d'échange entre les amino-phosphines

et le trifluoroacétate de méthyle suggèrent que l'état d'hybridation de l'azote est voisin de  $sp^3$ .

(\*Département de chimie, Université de Tunis, Tunisie, \*\*Laboratoire des hétérocycles du phosphore et de l'azote, Université Toulouse III, 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, France.)

Non-stœchiométrie. Défauts planaires étendus dans les solides. Études par rayons X et microscopie électronique, par J. Galy.

L'un des aspects fondamentaux de la non-stœchiométrie, que représentent les défauts planaires étendus dans les solides, a été particulièrement développé par les Docteurs A. D. Wadsley (Australie) et S. Andersson (Suède) dans les oxydes de niobium ou les oxydes doubles Nb—Ti—O ou Nb—N—O.

Une série de travaux sur des phases  $A_n\text{Nb}_n\text{O}_{3n+2}$  (A = Na, Ca) a été conduite en coopération avec R. Portier, A. Carpy et M. Fayard (Laboratoire de Métallurgie Structurale des Alliages Ordonnés, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris). Ces phases, dont la structure dérive de la structure pérovskite, se formulent plus simplement  $\text{ABO}_{3+x}$  (x représente l'écart à la stœchiométrie) et présentent un type nouveau de défaut planaire étendu.

Ces phases, synthétisées vers 1 200 °C par interaction des niobates de calcium et de sodium,  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  et  $\text{NaNbO}_3$ , ont été étudiées de manière systématique par diffraction des rayons X et par microscopie électronique. Leurs structures sont construites à partir de feuillets de type pérovskite de n octaèdres d'épaisseur.

Dans les phases (Na, Ca) $\text{NbO}_{3+x}$ , avec  $0,44 \leq x < 0,5$ , des dizaines de phases cristallographiquement distinctes ont été étudiées par microscopie électronique. Elles sont caractérisées par des feuillets de 4 ou 5 octaèdres d'épaisseur dans des proportions et des permutations variées. De telles structures infiniment adaptables ont un caractère polytypique. Des défauts planaires altèrent parfois ces séquences.

Les mécanismes de formation et de diffusion de ces défauts dans le cristal sont discutés.

## Nouveaux Membres

Sont nommés Membres de la Société Chimique de France :

MM. Alibert (MM. Horeau et Guillaumont).  
Avignant Daniel, assistant (MM. Cousseins et Védrière).  
Aymes Daniel, assistant (MM. Paris et Person).  
Bachelot Jean-Claude, ingénieur (MM. Maire et Riou).  
Baret Raymond, professeur (MM. Feugeas et Bros).  
Baron Jean-François, ingénieur (MM. Chals et Perron).  
Beaufort Sylvain (MM. Horeau et Guillaumont).  
Botton Roger (MM. Horeau et Guillaumont).  
Brelivet Joseph, maître assistant (MM. Appriou et Trebaul).  
Brunelle Jean-Pierre, ingénieur (MM. Horeau et Guillaumont).  
Calas Patrick, assistant (MM. Giral et Dabon).  
Chabassol Yves (MM. Horeau et Guillaumont).  
Chêne Alain, ingénieur E.N.S.C.M. (MM. Christol et Cristau).  
Chrétien Gilbert, ingénieur chimiste (MM. Maire et Riou).  
Christidis Yani, docteur ès sciences (MM. Caubère et Mattioda).  
Cocchi Jacques, ingénieur (MM. Maire et Riou).  
Corma-Canos Avelino, docteur ès sciences (MM. Navarro et Mulet-Pons).  
Cot Joseph, chef laboratoire (MM. Maire et Riou).  
Cousson Alain, docteur 3<sup>e</sup> cycle (MM. Cousseins et Védrière).  
Dalcq Albert, docteur sciences (MM. van Brandt et Bruylants).  
Mlle Davidovics Gisèle, ingénieur C.N.R.S. (MM. Hurwic et Carpéni).  
MM. Del Vecchio Gérard, assistant (MM. Maury et Sauvaitre).  
Derrien Jean-Yves, ingénieur (MM. Horeau et Guillaumont).  
Dury Michel (MM. Horeau et Guillaumont).  
Fagnoni Yves, ingénieur (MM. Maire et Riou).  
Farges (MM. Horeau et Guillaumont).  
Galons Hervé, pharmacien (MM. Miocque et Combet-Farnoux).  
Gauze Didier, chercheur (MM. Dupuy et Gautron).  
Gauthier-la-Faye (MM. Horeau et Guillaumont).  
Girardeau Jean-François, professeur (MM. Miocque et Combet-Farnoux).  
Mme Gonbeau Danielle, attachée de recherche C.N.R.S. (Mme Pfister-Guillouze et Metras).  
MM. Goubergrits Mark, professeur (MM. Jacquignon et Croisy).  
Grenier Joseph (MM. Horeau et Guillaumont).  
Hodjat-Kachani Hossein, docteur spécialité (MM. Lattes et Périé).  
Laune Jean, docteur sciences (MM. Doucet et Vanderpoorten).  
Leboul (MM. Horeau et Guillaumont).

Lebreton Jean-Pierre, chargé de recherche (MM. Rivat et Fontaine).  
Leopizzi **Stéfano Corsano**, professeur (MM. Horeau et Guillaumont).  
Long **Antoine**, ingénieur (MM. Christol et Cristau).  
Luanglath **Khamtonai**, étudiant (MM. Person et Foucaud).  
Martin **Iniguez César**, chercheur (MM. Gourdenne et Feurer).  
Masson **Jean-Claude**, ingénieur (MM. Étienne et Le Berre).  
Maurin Jean-François, ingénieur (MM. Maire et Riou).  
May Jean-François, chargé de recherche (MM. Montheard et Vergnaud).  
Meyer Bernard, docteur ingénieur (MM. Fleury et Clerin).  
Mirabel Bernard, ingénieur (MM. Horeau et Guillaumont).  
Mmes Moreau Odile (MM. Horeau et Guillaumont).  
Paalme Lia, assistant (MM. Jacquignon et Croisy).  
Passaret Michel (MM. Horeau et Guillaumont).  
Mme Pelliccia-Galand Marie-Françoise, assistant (MM. Hurwic et Carpéni).  
M. Pompon Jean-Bernard, ingénieur (MM. Maire et Riou).  
Milles Renault Sylviane, assistante (MM. Renault et Berlot).

Repellin Monique (MM. Pajonk et Teichner).  
MM. Reure Germain, docteur recherches (MM. Maire et Riou).  
Ropartz, docteur (MM. Rivat et Fontaine).  
M. Rubini Patrice, assistant (MM. Delpuech et Boubel).  
Mme Ruppert Concepcion, assistant (M. Lematre et Mlle Claudon).  
MM. Santiquet Bernard (MM. Horeau et Guillaumont).  
Saunier Yves-Marie, étudiant (M. Carrié et Mme Danion).  
Schoofs Alain, attaché de recherche C.N.R.S. (MM. Horeau et Jacques).  
Tabet Jean-Claude, assistant (Mmes Do Khac Manh Duc et Milliet).  
Mme Tarbouriech Huguette (MM. Horeau et Guillaumont).  
MM. Teche André, ingénieur de recherche (MM. Perronnet et Girault).  
Tschudy André, docteur sciences (MM. Hatterer et Kessler).  
Vergnon Pierre, maître de recherche C.N.R.S. (MM. Teichner et Hoang van).  
Mlle Vinot Michèle, professeur agrégé (MM. Maréchal et Devaud).  
MM. Vogel Pierre, professeur (MM. Lautent et Gore).  
Vogt Bernard (MM. Horeau et Guillaumont).

## Demandes et offres diverses

### 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, chromato-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 (Panetier 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. Cherche 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.

Jeune docteur (28 ans) diplômé du Polytechnicum de Zurich cherche place pour un stage post-doctoral. Spécialité : chimie organique physique. Écrire à Y. de Julien de Zélicourt, 5, rue Ruhmkorff, 75017 Paris.

J.F., 25 ans, Dr 3<sup>e</sup> cycle, chimie organique, cherche emploi dans laboratoire recherche ou fabrication, dans le Sud de la France. Écrire à Mlle R. M. Authier, 4, rue Jean-Amade, 66000 Perpignan.

### 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.

Chargé de Recherche C.N.R.S. (Chimie Organique Physique) échangerait son poste, pour une année universitaire, avec Maître-Assistant (Université Paris ou Orsay). Écrire Société Chimique n° 232.



# Bulletin de la Société Chimique de France

## mars-avril 1976

### SOMMAIRE DE LA PREMIÈRE PARTIE

#### CHIMIE ANALYTIQUE — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE PHYSIQUE

Réactivité des mélanges gazeux chlore-oxygène sur le niobium entre 200 et 400 °C	A. SOUCHON, M. SOUSTELLE, & R. LALAUZE	327	Reactivity of chlorine-oxygen mixtures on niobium between 200 and 400 °C
Préparation et étude radiocristallographique des mono et dideutéroorthophosphates de thallium I	Y. ODDON, J.-R. VIGNALOU, G. COFFY & A. TRANQUARD	334	Preparation and radiocrystallographic study of thallium I mono- and dideuteroorthophosphates
Les complexes ionogènes pyridines-iodé dans le nitrobenzène et leurs ions	G. POSKIN & P. HUYSKENS	337	Ionogenic complexes between iodine and pyridines in nitrobenzene and their ions
Oxydation électrochimique du triphényl-2,4,5 imidazole en milieu organique	M. LIBERT & C. CAULLET	345	Electrochemical oxidation of 2,4,5-triphenyl imidazole in organic media
Caractérisation par ESCA de catalyseurs à base de métaux nobles supportés. II. — Étude de catalyseurs à base de platine déposé sur alumine	J. ESCARD, B. PONTVIANNE, M.-T. CHENEBAUX & J. COSYNS	349	ESCA characterisation of noble metal-based catalysts on supports. II. — Study of platinum-based catalysts deposited on alumina
Étude de la dispersion du platine supporté par chimisorption et thermodesorption du monoxyde de carbone	C. HOANG-VAN, A. GHORBEL, B. POMMIER & S.-J. TEICHNER	355	A study of the dispersion of supported platinum by chemisorption and thermodesorption of carbon monoxide
Isomérisation catalytique des hydrocarbures éthyléniques. XIII. — Isomérisation des butènes sur oxyde de magnésium	J.-L. LEMBERTON, G. PEROT, M. GUISET & R. MAUREL	359	Catalytic isomerization of ethylenic hydrocarbons. XIII. — Isomerisation of butenes on magnesium oxides
Étude physico-chimique et radiocristallographique des composés moléculaires 1-1 sulfacétamide-antipyrine et sulfacétamide-caféine	S. ALBEROLA, J. RAMBAUD & F. SABON	362	Physico-chemical and radiocrystallographic investigation of 1:1 molecular compounds sulphacetamide-antipyrine and sulphacetamide-caffeine
Application de la notion de potentiel d'adsorption à l'étude de l'influence d'une oxydation préalable sur la texture d'un charbon de bois traité thermiquement entre 600 et 1 050 °C	M. DELÉPINE, M. FRANÇOIS, Y. GRILLET & H. GUÉRIN	365	Application of the concept of adsorption potential to the study of the influence of a previous oxidation on the texture of a wood charcoal thermally treated between 600 and 1,050 °C
Réduction de sels de nickel par les systèmes organo-alkalins. Préparation de catalyseurs d'hydrogénation	J.-B. LEPRINCE, N. COLLIGNON & H. NORMANT	367	Reduction of nickel salts by organo-alkaline systems. Preparation of hydrogenation catalysts
Détermination par calorimétrie de chute, des enthalpies de fusion des hydrates à fusion congruente du ternaire KOH — KF — H <sub>2</sub> O	J.-J. COUNIOUX & R. COHEN-ADAM	373	Heat of fusion and heat capacities of the congruent melting compounds in the ternary system KOH — KF — H <sub>2</sub> O
Sur les fluoroantimonates III du guanidinium	P. DJAHANGUIRI, B. BONNET, R. FOURCADE & G. MASCHERPA	377	Guanidinium fluoroantimonates III
Équilibres de phases dans les systèmes vanadium-métal-oxygène. IV. — Les systèmes MnO — V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — VO <sub>2</sub> et ZnO — V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — VO <sub>2</sub> à 1 273 K	B. CROS & G. TOURNÉ	382	Phase equilibria in vanadium-metal-oxygen systems. IV. — The systems MnO — V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — VO <sub>2</sub> and ZnO — V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — VO <sub>2</sub> at 1,273 °K
Caractérisation des acétates du D-xylose. I. — Série pyranique	J.-P. UTILLE & P. VOTTERO	387	Characterisation of D-xylose acetates. I. — Pyran series
Préparation et étude du comportement thermique des polysulfures de lithium et de sodium	J.-M. LETOFFE, J.-M. BLANCHARD & J. BOUSQUET	395	The preparation and thermal behaviour of lithium and sodium polysulphides
Détermination polarographique de la constitution et de la stabilité des complexes du cadmium avec le pyridyl-2-méthanol	J.-L. COLIN, J. PINART & J. FAUCHERRE	399	Polarographic determination of the structure and the stability constants of the cadmium complexes of 2-pyridylmethanol
Préparation et stabilité des manganites de cuivre	J. JARRIGE & J. MEXMAIN	405	Preparation and stability of copper manganites
Préparation en solution de nouveaux pyrochlores : acides tungsto VI antimoniques V	J. LEMERLE & J. LEFEBVRE	409	Preparation in solution of new pyrochlores : tungsto VI antimonie V acids
Contribution à l'étude des complexes du béryllium. VI. — Chélation des ions Be <sup>2+</sup> par l'histidine	G. DUC, F. BERTIN & G. THOMAS-DAVID	414	Studies on the complexes of beryllium. VI. — Chelation of the ions Be <sup>2+</sup> by histidine
Étude des dihydrogénophosphates de sodium. II. — Transformation du dihydrogénodiphosphate α en phosphates condensés	A. DE SALLIER-DUPIN & P. DUGLEUX	417	Studies on sodium dihydrophosphates. II. — Transformation of α-dihydrodiphosphate into condensed phosphates
Détermination des enthalpies standards de formation des polysulfures de sodium et de lithium	J.-M. LETOFFE, J. THOUREY, G. PERACHON & J. BOUSQUET	424	Determination of standard enthalpies of formation of sodium and lithium polysulphides
Détermination des constantes d'équilibre par titrage calorimétrique : existence d'une solution analytique de l'équation reliant K et ΔH (Lettre à la Rédaction)	J.-F. GAL, L. ÉLÉANT & M. AZZARO	427	Determination of equilibrium constants by calorimetric titration. An analytical solution to the equation connecting K and ΔH

**SOMMAIRE DE LA DEUXIÈME PARTIE**  
**CHIMIE ORGANIQUE — BIOCHIMIE**

Étude théorique CNDO/2 et expérimentale des moments dipolaires dans la série des nitriles. Corrélation avec la fréquence de valence du vibreur CN	P. MAURET, J.-P. FAYET & C. JEHL	429	Experimental and CNDO/2 theoretical investigation of dipolar moments in the nitrile series. Correlation with the vibration frequency of the $C \equiv N$ bond
Obtention par voie électrochimique, d'hétérocycles azotés à partir de nitrosobenzènes <i>o</i> -substitués. II. — Essais d'obtention d'hétérocycles à six chaînons	R. HAZARD & A. TALLEC	433	Electrochemical preparation of nitrogen heterocycles from <i>o</i> -substituted nitrosobenzenes. II. — Tentative preparation of six-membered heterocycles
Formyl fluoro cétones et esters. VI. — Réaction des organomagnésiens sur les $\beta$ -énamino cétones et esters $\alpha$ -fluorés, préparation de cétones $\alpha$ -fluoro-éthyléniques	E. ELKIK & M <sup>me</sup> IMBEAUX-OUODTTE	439	Formyl fluoroketones and esters. IV. — Reaction of organomagnesium derivatives with $\alpha$ -fluoro $\beta$ -enamino ketones and esters; preparation of $\alpha$ -fluoro unsaturated ketones
Composés organiques sulfurés. LI. — Synthèses de diaryl-3,5 dithiole-1,2 yllium olates-4	D. BARILLIER, P. RIOULT & J. VIALLE	444	Organic sulphur compounds. LI. — Synthesis of 3,5-diaryl-1,2-dithiole-4-olates
Composés organiques sulfurés. LII. — Condensation du sulfure de carbone et de ses dérivés sur des sulfolanes et sulfolènes-3 des sulfolanes et sulfolènes-3	D. LADURÉE, J. LEBAUD, P. RIOULT P. RIOULT & J. VIALLE	449	Organic sulphur compounds. LII. — Condensation of carbon disulphide and its derivatives with sulfolanes and 3-sulpholenes with sulfolanes and 3-sulpholenes
Réduction de benzylidène-2 tosyl-3 tétrahydro-benzazépines-3 one-1. Désulfonylations observées au cours de ces réductions par le borohydrure. Rôle du solvant dans ce phénomène	A. GRAFTIEAUX, G. HAZEBROUCQ & J. GARDENT	455	Reduction of 2-benzylidene-3-tosyl-3-tetrahydro-benzazepine-1-ones. Desulphonylations observed in these reductions by borohydride. Role of the solvent in this phenomenon
Essai de synthèse d'hétérocycles aza-aromatiques azotés par substitution radicalaire. Action sur les amines hétérocycliques aromatiques primaires des nitrites d'alkyles en milieu acide	M <sup>me</sup> P. HASSANALY, G. VERNIN, H.-J.-M. DOU & J. METZGER	461	Thermal decomposition of aryltriazenes in acidic medium
Détermination par une méthode d'optimisation des constantes de vitesse de l'addition nucléophile des alcools sur la cyclohexénone en présence d'une dimérisation du substrat	D. CABROL, R. FELLOUS, R. LUFT & M.-J. VELLUTINI	466	Determination by an optimisation method of the rate constants of the nucleophilic addition of alcohols to cyclohexenone, in the presence of a dimerisation of the substrate
Structure moléculaire et activité œstrogène. Préparation et configuration relatives et absolues des acides $\Delta_3$ et $\Delta_4$ diméthyl-2,3 phényl-4 cyclohexène carboxyliques	C. FOUQUEY, L. LACOMBE, J. JACQUES & G. AZADIAN-BOULANGER	469	Molecular structure and œstrogenic activity. Preparation and relative and absolute configuration of $\Delta^3$ - and $\Delta^4$ -2,3-dimethyl-4-phenyl cyclohexene carboxylic acids
L'addition des hydrazines à site tertiaire sur les composés éthyléniques électrophiles. II. — Sels d'hydrazinium quaternaires divers	A. LE BERRE & C. PORTE	476	Addition of hydrazines to electrophilic ethylenic compounds. II. — Some quaternary hydrazinium salts
La préparation du chlorure de chloro-2 éthane-sulfonyle et du chlorure d'éthènesulfonyle	A. ÉTIENNE, G. LONCHAMBON & C. BÉNARD	483	Preparation of 2-chloroethanesulphonyl chloride and ethenesulphonyl chloride
Substitution nucléophile d'halogénures vinyliques. I. — Synthèse d'esters et nitriles $\beta$ -amino-méthacryliques	F. TEXIER & J. BOURGOIS	487	Nucleophilic substitution of vinyl halides. I. — Synthesis of $\beta$ -aminomethacrylic esters and nitriles
Transformations thermiques des photooxydes <i>més</i> o des acènes. I. — Cas des photooxydes de phényl-9 et de méthyl-9 anthracène	J. RIGAUDY, M.-C. PERLAT, D. SIMON & NGUYEN KIM CUONG	493	Thermal transformations of acenic <i>meso</i> photoxides. I. — Photoxides of 9-phenyl and 9-methyl-anthracene
Étude sur molécules modèles de la réactivité de polychloroformates	C.-P. PINAZZI, J.-C. RABADEUX & A. PLEURDEAU	501	Investigation with model molecules of the reactivity of polychloroformates
Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. XI. — Synthèse et étude de nouveaux colorants copolycondensables dans la série des naphtalène-diimides	É. BONNET, P. GANGNEUX & E. MARÉCHAL	504	Synthesis of macromolecular compounds which include monomeric species derived from dyes. XI. — Synthesis of new dyes in the naphthalene diimide series which can undergo copolycondensation
Synthèse de substances macromoléculaires renfermant des motifs monomères dérivés de colorants. XII. — Copolycondensation de colorants appartenant à la série des naphtalène-diimides. Préparation de polyamides colorés par structure	É. BONNET, P. GANGNEUX & E. MARÉCHAL	507	Synthesis of macromolecular compounds which include monomeric species derived from dyes. XII. — Copolycondensation of dyes in the naphthalene diimide series. Preparation of structurally coloured polyamides
Synthèses à l'aide de sulfones. IX. — Synthèse de $\gamma$ -hydroxy sulfones et d'alcools terpéniques, linalol, nérolidol, isophytol, vitamine A	M. JULIA & D. UGUEN	513	Synthesis with sulphones. IX. — Synthesis of $\gamma$ -hydroxysulphones and of terpenic alcohols, linalool, nerolidol, isophytol vitamin A
Synthèses à l'aide de sulfones. X. — Alkylation d'hydroxysulfones; forme masquée du carbanion $\beta$ -hydroxylé. Applications à la synthèse d'alcools terpéniques	M. JULIA, D. UGUEN & A. CALLIPOLITIS	519	Synthesis with sulphones. X. — Alkylation of hydroxysulphones, masked $\beta$ -hydroxy carbanion. Application to the synthesis of terpenic alcohols
Synthèses à l'aide de sulfones. XI. — Synthèse d'acides carboxyliques	M. JULIA & B. BADET	525	Synthesis with sulphones. XI. — Synthesis of carboxylic acids

Nouvelle synthèse des acides hydroxy-3 pyridine-carboxylique-4 et amino-3 pyridinecarboxylique-4	J.-V. DEJARDIN & C.-L. LAPIÈRE	530	New synthesis of 3-hydroxy 4-pyridine carboxylic acid and 3-amino 4-pyridine carboxylic acid
Préparation de composés alléniques à partir des acétates d'alcools propargyliques. IV. — Compétition entre un mécanisme ionique et un mécanisme radicalaire lors de la réaction de $\text{CH}_3\text{MgI}$ sur ces acétates	F. COULOMB-DELBECQ, J. GORÉ & M.-L. ROUMESTANT	533	Preparation of allenic derivatives from propargylic alcohol acetates. IV. — Competition between an ionic mechanism and a radical mechanism in the reaction of $\text{CH}_3\text{MgI}$ with acetates
Préparation de dérivés alléniques à partir des acétates d'alcools propargyliques. V. — Étude d'éventuelles transpositions lors de la réaction du magnésien de $\text{ICH}_3$ sur certains de ces acétates	F. COULOMB-DELBECQ & J. GORÉ	541	Preparation of allenic derivatives from propargylic alcohol acetates. V. — Investigation of possible rearrangements in the course of the reaction of $\text{ICH}_3$ organomagnesium compounds with some of these acetates
Réarrangement en milieu acide d' $\alpha,\beta$ -spiroépoxy-cétones. Obtention d'alcoyl-3 cyclanediol-1,2	C. MAIGNAN & F. ROUESSAC	550	Rearrangement of $\alpha,\beta$ -spiroepoxyketones in an acidic medium
Étude du benzimidazole et de ses dérivés. II. — Synthèse de l' $\alpha$ -naphthylméthyl-2 $^{14}\text{C}$ imidazoline (Note de laboratoire)	CUONG LUU DUC, M <sup>mes</sup> M.-H. PERA, H. FILLION & M <sup>lle</sup> C. AGNIUS DELORD	555	Investigation of benzimidazole and its derivatives. II. — Synthesis of $\alpha$ -naphthylmethyl-2 $^{14}\text{C}$ imidazoline (Laboratory note)
Spectrométrie de masse. II. — Fragmentations induites par impact électronique de cyclohexénones	J. RIAND & J.-P. BRUN	557	Mass spectrometry. II. — Fragmentation of cyclohexenones induced by electronic impact
Stéréochimie de $\beta$ -diols et de leurs dérivés cycliques. XII. — Analyse conformationnelle de chloro-5 et dichloro-5,5 dioxanes-1,3 diméthylés ou non en position 4 et 6. Étude des équilibres d'inversion de cycle	L. CAZAUX, G. CHASSAING, J.-P. GORRICHON, P. MARONI & I. PREJZNER	563	Stereochemistry of $\beta$ -diols and their cyclic derivatives. XII. — Conformational analysis of 5-chloro- and 5,5-dichloro 1,3 dioxans dimethylated or not in the 4- and 6-position. Cyclic inversion equilibria
Réduction par l'hydrure double d'aluminium et de lithium de la cyclopentylidène cyclopentanone oxime	G. RICART & D. COUTURIER	569	Reduction of cyclopentylidene cyclopentanone oxime with lithium aluminium hydride
Étude de l'estérification des alcènes en solvants mixtes R — $\text{CO}_2\text{H}$ — solvant organique	J. GUENZET, A. TOUMI & M. TOUMI	577	Study of the esterification of alkenes in mixed R — $\text{CO}_2\text{H}$ — organic solvents
Influence de la pression dans la polymérisation anionique du diméthyl-2,3 butadiène-1,3. I. — Étude cinétique	A. R. KHALILPOUR, G. JENNER & A. DELUZARCHE	583	Pressure effect in the anionic polymerization of 2,3-dimethyl buta-1,3-diene. I. — Kinetic investigation
Étude théorique de la basicité de la coumarine	C. DECORET & J. ROYER	587	Theoretical investigation of the basicity of coumarin
Préparation et propriétés de quelques esters diaryl-2,2 oxo-3 succiniques	NGUYEN DINH AN & E. CERUTTI	589	Preparation and properties of some 2,2-diaryl-3 oxo succinic esters
Réduction des esters diaryl-2,2 oxo-3 succiniques	NGUYEN DINH AN & E. CERUTTI	596	Reduction of 2,2-diaryl-3-oxo succinic esters
Étude dans la série des bis acétals et bis thioacétals cycliques. I. — Préparation d'acétals et thioacétals du glycol et du propanediol-1,3	F. CHASTRETTE, M. HASSAMBAY & M. CHASTRETTE	601	Study in cyclic bis acetals and bis thioacetals series. I. — Preparation of acetals of ethanediol and propan-1,3-diol
Étude dans la série des bis acétals et bis thioacétals cycliques. II. — Étude des complexes cristallisés formés entre les acétals et des sels minéraux	F. CHASTRETTE, M. HASSAMBAY & M. CHASTRETTE	607	Study in cyclic bis acetals and bis thioacetals series. II. — Study of crystallised complexes of acetals and mineral salts
Étude dans la série des bis acétals et bis thioacétals cycliques. III. — Influence du milieu sur la formation d'acétals du glyoxal	F. CHASTRETTE, M. HASSAMBAY & M. CHASTRETTE	613	Investigations in the cyclic acetals and bis-thioacetals series. III. — Influence of the medium on the formation of acetals of glyoxal
Substitutions en 5 sur le diméthyl-1,3 amino-4 uracile	J.-L. BERNIER, A. LEFEBVRE, J.-P. HENICHART, R. HOUSSIN & C. LESPAGNOL	616	5-Substitutions on 1,3-dimethyl-4-amino uracil
Synthèse de composés polyazotés à partir de nitrile ou d'iminoéther furannique, thiophénique et sélénothiophénique	B. DECROIX, P. DUBUS, J. MOREL & P. PASTOUR	621	Synthesis of polynitrogen compounds from furane, thiophene or selenophene nitrile or iminoether
Synthèse et propriétés des cyanoformyl thiophènes et sélénothiophènes	P. DUBUS, B. DECROIX, J. MOREL & P. PASTOUR	628	Synthesis and properties of cyanoformyl thiophenes and selenophenes
Azolides. VI. — Application des méthodes semi-empiriques de la chimie théorique au problème de l'isomérisation et de la conformation des azolides	H. SAUVAITRE, J. TEYSSEYRE & J. ELGUERO	635	Azolides. VI. — Application of the semi empirical methods of theoretical chemistry to the isomerisation and conformation of azolides
Conversion d' $\alpha$ -bromocétones stéroïdiques en oximes d' $\alpha$ -hydroxycétones. Synthèse d' $\alpha$ -hydroxyamines avec le diborane	P. CATSOULACOS	642	Conversion of steroidal $\alpha$ -bromoketones into $\alpha$ -hydroxyketone oximes. Synthesis of $\alpha$ -hydroxyamines with diborane
Effets stérique et électronique dans la méthode du « dédoublement partiel » de l'anhydride $\alpha$ -phénylbutyrique par les alcools secondaires chiraux — XI. I. — Cas des carbinols $\alpha$ -acétyléniques et $\alpha$ -vinyliques	R. WEIDMANN, A. SCHOOF & A. HOREAU	645	Steric and electronic effects in the method of « partial resolution » of $\alpha$ -phenylbutyric anhydride by chiral secondary alcohols. XI. $\alpha$ -Acetylenic and $\alpha$ -vinylic carbinols
Dédoublement de l'acide $\alpha$ -phénylbutyrique	J.-P. VIGNERON & V. BLOY	649	



**Journées de Chimie Organique d'Orsay**  
**15-16-17 septembre 1976**

Fiche d'inscription  
et d'hébergement

Date limite d'envoi (6) :  
 20 juin 1976

(Une fiche par participant)

Nom et prénom (1), M. Mme, Mlle. ....  
\* \* \*

Adresse (1) .....

Fonction (1) .....

Établissement (1) .....

— participera aux Journées de Chimie Organique d'Orsay qui se tiendront les 15, 16 et 17 septembre 1976 au Centre Scientifique Universitaire d'Orsay, Université de Paris-Sud.

— verse, au titre des frais de participation la somme de (2) : 20 F    50 F  
\*    \*

— demande à être logé(e) dans une résidence universitaire du campus pour ..... nuits (3) :

	Oui*	Non*
Nuit du 14 au 15	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Nuit du 15 au 16	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Nuit du 16 au 17	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Nuit du 17 au 18	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

— verse, au titre des frais d'hébergement la somme de 13,50 F × nuits soit

— prendra ses repas au restaurant universitaire d'Orsay

	Midi*	Soir*
le mardi 14		<input type="checkbox"/>
le mercredi 15	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
le jeudi 16	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
le vendredi 17	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Total des sommes versées (4, 5)

Signature .....

\* Cocher les cases correspondantes.

(1) En lettres capitales.

(2) Pour les étudiants de 3<sup>e</sup> cycle, assistants, attachés de recherche : 20 F; pour tous les autres : 50 F.

(3) Les demandes seront enregistrées selon leur ordre d'arrivée. Tarifs imposés par le Crous : hébergement rentrant dans la convention prévue avec les organisateurs des Journées : 21 F par nuit et par chambre à un lit.

Réservation tardive (si elle est possible) { — Si elle porte sur un minimum de deux nuits : 25 F par nuit et par chambre.  
 (après le 20 juin) { — Si elle porte sur une nuit : 50 F.

(4) Mode de paiement : — chèque bancaire : libellé au nom de la Société Chimique de France, Paris,  
 — chèque postal (3 volets) : C.C.P. n° 280-28 Paris.

(5) Toute demande d'inscription non accompagnée du paiement intégral des sommes dues (inscription + hébergement) ne pourra être prise en considération.

(6) A envoyer *avant le 20 juin 1976* à M. F. Leyendecker, Secrétaire de la Division de Chimie Organique, Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

Nota : La S.N.C.F. accorde aux participants une réduction de 20 % sur les billets aller-retour. Demander le ticket de réduction aux organisateurs en envoyant la fiche d'inscription.





# SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'utilité publique par décret du 27 novembre 1864

## DEMANDE D'ADHÉSION

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société Chimique de France.

Nom et prénom : M., M<sup>me</sup>, M<sup>lle</sup> \* (en capitales) \_\_\_\_\_

Titres ou profession : \_\_\_\_\_

Adresse : \_\_\_\_\_

A \_\_\_\_\_ le \_\_\_\_\_ 197

Je désire adhérer :

- \* à la Division de chimie analytique.
- \* à la Division de chimie physique et chimie minérale.
- \* à la Division de chimie organique.
- \* à la Division de l'enseignement de la chimie.

MM. \_\_\_\_\_

présentent ma candidature.

Signature du demandeur : \_\_\_\_\_

Signature des parrains : \_\_\_\_\_

\* Rayez la mention inutile.

## COTISATIONS ET SOUSCRIPTIONS 1976 DES MEMBRES DE LA S.C.F.

### PERSONNES PHYSIQUES (\*)

- Cotisation individuelle (\*\*)
- Souscription à l'Actualité Chimique F 120
- Cotisation complémentaire pour les couples F 25
- Souscription au Bulletin (tarif préférentiel réservé aux Membres)

- Type A (partie chimie analytique, chimie physique et chimie minérale) F 75
- Type B (partie chimie moléculaire) F 75
- Type C (les deux parties du Bulletin) F 150
- Supplément pour les Membres résidant à l'étranger (frais d'envoi des périodiques) F 50

Total à verser ..... F

### PERSONNES MORALES (Sociétés, Laboratoires, Bibliothèques) (\*)

- Résidant en France F 500
- Résidant à l'Étranger F 600

(\*) Mettre une croix au niveau de chaque option choisie.

(\*\*) Les étudiants de 3<sup>e</sup> cycle peuvent bénéficier d'un tarif préférentiel (F 85) en joignant la copie d'un certificat de scolarité.

Cette demande d'adhésion doit être envoyée au Secrétariat de la S.C.F., 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris, accompagnée du versement correspondant (chèque bancaire à l'ordre de la Société Chimique de France ou virement postal, pour le compte 280-28 PARIS).







**FICHE DE CHANGEMENT D'ADRESSE  
POUR LES MEMBRES  
DE LA S.C.F.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.

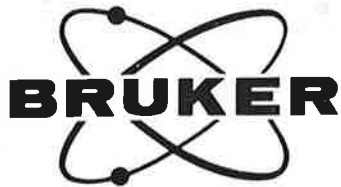
**Partie réservée à la Société Chimique de France  
(à ne pas remplir)**

Ancienne adresse \_\_\_\_\_  
 Nouvelle référence \_\_\_\_\_









# SPECTROMÈTRE **INFRA ROUGE**

## A TRANSFORMÉE DE FOURIER

### **IFS 114** pour l'Infra-Rouge lointain $1000\text{ cm}^{-1} - 10\text{ cm}^{-1}$



- grande sensibilité
- haute précision
- interféromètre piloté par ordinateur
- extension possible jusqu'à  $4\ 000\text{ cm}^{-1}$

\* IFS 115  $4\ 000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$

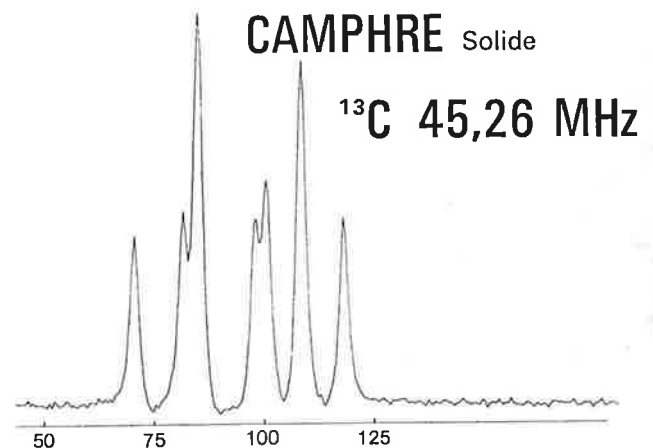
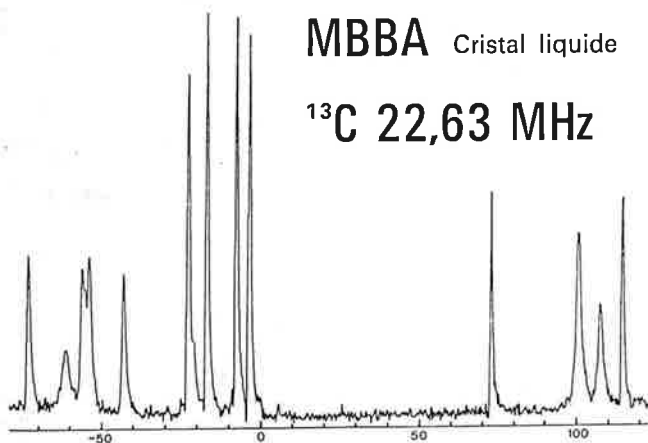
Extensions possibles :  $10\ 000\text{ cm}^{-1} - 10\text{ cm}^{-1}$

\* IFS 113  $4\ 000\text{ cm}^{-1} - 10\text{ cm}^{-1}$

*Nouveau !*

## **RMN $^{13}\text{C}$** HAUTE RÉOLUTION dans les **SOLIDES**

avec le nouvel accessoire **BRUKER** pour spectromètre à impulsions **SXP**



Pour de plus amples renseignements, rendez-nous visite au stand **BRUKER** (n° MA 123)  
à **MESUCORA**, du 10 au 17 juin 1976, à la Porte de Versailles, ou écrivez à :

### **BRUKER SPECTROSPIN S.A.**

34, rue de l'Industrie, 67160 WISSEMBOURG - Tél. (88) 94-05-10