

l'actualité chimique

COMPTE RENDU

des premières Journées d'étude
sur les applications de la microsonde MOLE

C.N.R.S. de Thiais - 13/14 décembre 1979

publiée par
la **SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE**
et
la **SOCIÉTÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE**

Quelles disciplines scientifiques n'évoluent pas ?
Aucune, et la chimie n'échappe pas à la règle.

Chercheurs scientifiques et spécialistes de la documentation en chimie, cette information sélective vous la trouverez, chaque mois, dans les trois éditions du

JOURNAL OF CHEMICAL RESEARCH

- Les synopses pour le signalement.
- Les micro-impressions et microfiches pour la publication, *in extenso*, des mémoires.

SYNOPSES 1979 Issue 12 (December)

Pour la France et les Pays francophones conditions d'abonnement sur demande auprès de la

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE
250, rue Saint Jacques
75005 PARIS (Tél. 354.20.78)

l'actualité chimique

Directeur de la publication
Fernand Gallais
Président de la S.C.F.

Comité de Rédaction

Robert Guillaumont
Secrétaire général de la S.C.F.
Robert Guillet
Délégué général de la S.C.I.
Jean-Pierre Billon
Société Rhône-Poulenc (Vitry-sur-Seine)
Louis Bobichon
Société Rhône-Poulenc (Paris)
Alain Derome
Union des Industries Chimiques (Paris)
Henri Dupin
C.N.A.M. (Paris)
Francis Fauvarque
P.C.U.K. (Paris)
José Fripiat
C.N.R.S. (Orléans-la-Source)
Roland Gauguin
Société Rhône-Poulenc (Paris)
Jean-Paul Guetté
C.N.A.M. (Paris)
André Képès
Philippe Pichat
CdF Chimie (Paris)
François Pierrot
Société Rhône-Poulenc (Lyon)
Pierre Potier
C.N.R.S. - I.C.S.N. (Gif-sur-Yvette)
Alexandre Revcolevschi
Université Paris-Sud (Orsay)
Georges Soussan
Université Paris-Sud (Orsay)
Jean Ville
Société Nationale Elf-Aquitaine (Paris)
Roger Viovy
E.N.S. (Saint-Cloud)

Rédacteurs en chef
Lucien Ducret (S.C.F.)
Thérèse Chaudron (S.C.I.)

Rédaction

Secrétaire : Mme de Stœcklin
250, rue Saint-Jacques
75005 Paris
Tél. : 354.20.78 et 325.20.78

Publicité

Chef de publicité : G. Perreau
250, rue Saint-Jacques
75005 Paris
Tél. : 354.20.78 et 325.20.78

Abonnements 1979

(10 numéros)
Membres de la S.C.F. et de la S.C.I.
Les Membres des deux Sociétés bénéficient d'un prix d'abonnement préférentiel de 150 F à cette revue.

Non-membres

France, Europe, 250 F
Afrique du Nord : 250 F
Autres pays (envoi par avion) : 320 F

Chèques au nom de la S.C.F.
C.C.P. Paris 280-28 W

Changement d'adresse

Joindre la somme de 10 F.

Prix du numéro 30 F

En vente uniquement aux Sièges de la S.C.F. et de la S.C.I.

publiée
par la **SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE**
et la **SOCIÉTÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE**

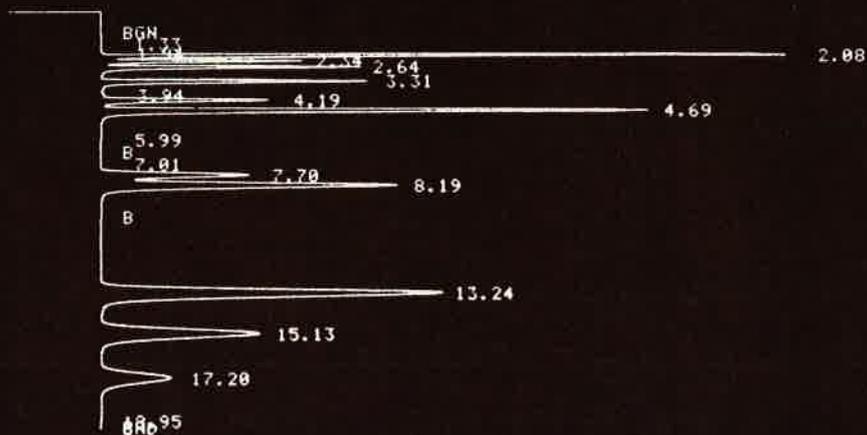
avec la participation
des Sociétés membres de la **FÉDÉRATION FRANÇAISE DE CHIMIE**



INST 2 METH 2 FILE 15

RUN 1001 PEAK GROUPING - HYDROCARBON MIX

SENSITIVITIES 200 4



INST 2 METH 2 FILE 15

RUN 1001 PEAK GROUPING - HYDROCARBON MIX 12 : 54.8 3 / 30 / 78

SENSITIVITIES 200 4

TIME	AREA	BC	RRT	RF	C	NAME
2.08	34.5126	T	0.443	1.000	13.1665	N-PENTANE:
2.34	8.3123	T	0.498	1.000	3.1711	2,2-DIMETHYLBUTANE:
2.64	11.8419	T	0.562	1.000	4.5177	2,3-DIMETHYLBUTANE:
3.31	14.0672	T	0.705		5.3666	2,4-DIMETHYLPENTANE:
4.19	10.5000	T			2.964	3-METHYLHEXANE:
4.69						N-HEPTANE:
5.99						HEPTENE:
7.01						HEPTENE:
7.70						BENZENE:
8.19						



SIGMA 3B + SIGMA 10 + AS 100 de Perkin-Elmer

Si vous démarrez une famille de CPG, mettez tous les avantages de votre côté.

Notre SIGMA 3B fait partie d'une série de chromatographes en phase gazeuse possédant de nombreux avantages qui sont généralement l'apanage d'appareils beaucoup plus coûteux. Son coût modeste et ses dimensions réduites ne l'empêchent pas de se placer d'ores et déjà en tête des appareils de sa classe. L'adjonction d'éléments complémentaires permet de l'adapter à n'importe quelle application. Une augmentation de vos besoins en CPG ne vous force plus à acquérir un modèle plus cher ; il suffit d'ajouter un accessoire ou de changer un composant.

Echantillonnage automatique sans surveillance

Notre échantillonneur automatique AS-100, par exemple, permet de faire fonctionner le SIGMA 3B, 24 heures sur 24, sans aucune surveillance. La capacité de l'échantillonneur est de 100 échantillons, chaque échantillon pouvant être injecté trois fois. Un microprocesseur incorporé se charge de toutes les opérations à partir d'instructions simples tapées sur le clavier. Quatre programmes d'échantillonnage peuvent être créés et enregistrés avec l'aide des instructions de guidage affichées par l'appareil.

Analyses commandées par microprocesseur

Le SIGMA 3B à une ou deux colonnes est idéal pour les analyses de routine comportant une programmation de température. Les injecteurs et détecteurs possèdent des réglages de tem-

pérature séparés (par incréments de 1°C jusqu'à 449°C).

Chromatographie pluridimensionnelle

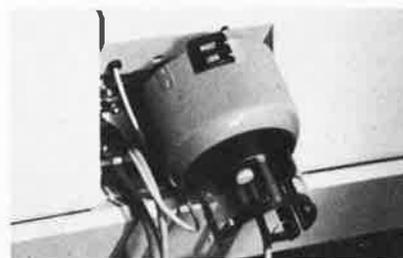
Le SIGMA 3B est particulièrement indiqué pour la chromatographie pluridimensionnelle. Il peut être équipé de nombreux composants étudiés pour des applications particulières. Le nouveau système Perkin-Elmer, sans vanne pour l'inversion de débit et la coupure, permet de réaliser des séparations de mélanges à partir d'une injection unique en utilisant simultanément des phases stationnaires différentes dans plusieurs colonnes.

Souplesse du traitement de données

L'unité de données SIGMA 10B comporte une imprimante graphique pour la sortie des rapports et des chromatogrammes avec annotations. L'unité SIGMA 10B peut être reliée à un ordinateur central. Avec une autre option, l'utilisateur peut écrire ses propres programmes en langage BASIC et disposer ainsi d'une souplesse extraordinaire pour les calculs et le formatage des rapports.

Un mode d'analyse éprouvé par prélèvement en atmosphère confinée

L'échantillonneur d'atmosphère confinée, une exclusivité Perkin-Elmer, se monte en quelques minutes et transforme votre SIGMA 3B en un nouvel appareil d'analyse extrêmement puissant.



Echantillonneur d'atmosphère confinée
modèle HS-6.

La série SIGMA

Le SIGMA 3B vous offre l'ensemble de ces performances pour un prix inférieur à celui de tous les autres appareils de sa classe. Il s'insère dans une gamme complète de chromatographes en phase gazeuse et d'accessoires Perkin-Elmer qui comporte également les modèles suivants : SIGMA 4B, version économique à fonctionnement isotherme ; SIGMA 2B, version multidétecteurs à commande par microprocesseur et SIGMA 1B, version haut de gamme extrêmement sophistiquée, qui comprend un ou plusieurs chromatographes en phase gazeuse, entièrement contrôlés par microprocesseur avec plusieurs voies de traitement de données.

PERKIN-ELMER FRANCE

Siège Social :
19, rue des Peupliers,
92270 BOIS-COLOMBES
Tél. : (1) 784.74.74

Agences :

LYON : 7, rue des Moulins
Z.I. " La Mouche "
69230 St-Genis-Laval, tél. (78) 50.20.82
54520 NANCY-LAXOU,
20, rue du Colonel Moll, tél. 27.22.63
31000 TOULOUSE,
34, bd Lascrosses, tél. 23.40.45
Antennes : Aix, Bordeaux, Lille,
Marseille, Nantes, Rouen, Strasbourg,
Tours.

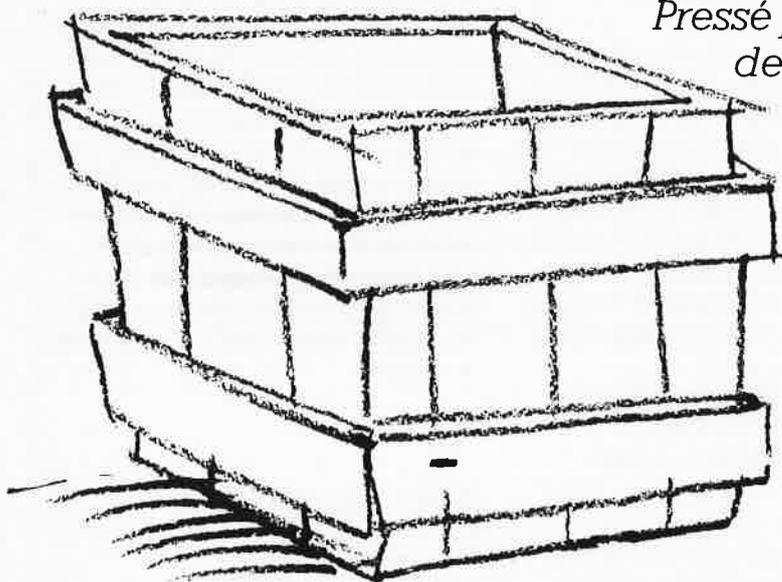
Démarrez dès maintenant votre famille de CPG. Demandez à votre représentant Perkin-Elmer la documentation sur le SIGMA 3B et sur les accessoires qui élargissent ses domaines d'application.

PERKIN-ELMER
La Vraie Réponse Technologique

Les P.M.E. face à la responsabilité civile

JEP & CARREB-5

Voici la caisse qui a coûté 40 000 F



Pressé par le temps à la fin de sa journée de livraison, cet employé oublia sur le trottoir, devant un magasin, une caisse vidée de son contenu.

Dans la nuit, elle provoqua la chute grave d'un passant.

Le patron du livreur fut déclaré responsable et dut verser 40 000 francs d'indemnités à la victime. Il n'était pas assuré pour sa Responsabilité Civile.

Aucune entreprise qui fait des livraisons n'est à l'abri d'une telle mésaventure.

L'imprévisible peut se produire du fait de l'un de vos employés et vous coûter très cher en dommages et intérêts.

Votre assureur, un conseiller qui paye. Consultez-le.

Faites, avec votre Assureur, un examen de vos risques; il saura vous garantir par un contrat "Responsabilité Civile" bien adapté.

En cas de réclamation, il vous assistera. Si votre responsabilité est retenue, il paiera pour vous.

-
- 8 Assemblée générale annuelle de la S.C.F.
-
- 11 Premières journées d'étude sur les applications de la microsonde Mole
- 13 *Exposé d'introduction*
par Michel Delhay
- 14 *Possibilités d'applications de la Mole à la biophysique, biochimie et biologie*
par P. Dhamelincourt
- 15 *Applications de la Mole à l'identification de composés puriques et de sels minéraux sur coupes histologiques*
par Michel Truchet, Micheline Martoja, Roger Martoja et Christiane Ballan-Dufrançais
- 18 *Études spectroscopiques in vivo de cellules végétales bioluminescentes : Pyrocystis Lunula*
par B. Arrio, A. Dupaix, C. Fresneau, B. Lecuyer et P. Volfin
- 22 *Structure calcitique inframicroscopique de grains de sécrétion microniques chez les myxomycètes*
par M. Locquin et H. Jaeschke-Boyer
- 24 *Principes et exemples d'applications de la microsonde Raman dans le domaine biologique*
par D. Dives, J.M. Devynck, G. Leroy, D. Coustaut et Y. Moschetto
- 25 *La microsonde Mole et l'analyse des calculs urinaires. Perspectives et réalités*
par M. Daudon, H. Jaeschke-Boyer, M.F. Protat et R.J. Reveillaud
- 29 *Analysis of archaean microfossils by the laser molecular microprobe*
H.D. Pflug, H. Jaeschke-Boyer and E.L. Sattler
- 31 *Analyse d'inclusions fluides à la microsonde Mole à effet Raman*
par P. Dhamelincourt, J.M. Beny, J.C. Dubessy et B. Poty
- 32 *Applications de la microsonde moléculaire à laser Mole en micropaléontologie : étude du test des foraminifères*
par M.-T. Venec-Peyre et H. Jaeschke-Boyer
- 39 *Utilisation de la microsonde Mole pour les inclusions dans les pierres précieuses*
par M.L. Dele-Dubois, P. Dhamelincourt et H.J. Schubnel
- 41 *Applications de la microsonde Raman Mole aux sciences de la Terre*
par C. Beny, J.M. Prevosteau et M. Delhay
- 43 *Applications of Raman microprobe analysis to manufacture of semiconductor devices*
par C. Needham
- 45 *Comparaison d'images obtenues par microsonde Mole et sonde de Castaing. Application aux circuits intégrés*
par J. Trilhe et A.T. N'Guyen
- 47 *Raman, photoluminescence and cathodoluminescence as complementary small area analytical techniques*
J.N. Ramsey
- 51 *Raman microscopy of synthetic fibres*
par G.D. Ogilvie and L. Addyman
- 55 *Application of the micro Raman spectrometer Mole to the analysis of thin layer chromatography fractions*
par J. v. Czarnecki and H. W. Hiemesch
- 56 *Some possibilities of Raman microprobe in cement chemistry*
par M. Conjeaud and H. Jaeschke-Boyer
- 60 *Étude de catalyseurs d'hydrodésulfuration par la microsonde Raman «Mole»*
par E. Payen et J. Barbillat
- 62 *Application de la microsonde Mole à l'étude de matériaux composites carbone-carbone*
par Michel Couzi et Francis Cruege
- 63 *Sample preparation and handling techniques for microanalysis with the Raman microprobe*
by Mark E. Andersen
- 65 *Réactions en phase solide*
par Mme M.C. Dhamelincourt-Deneufeglise
- 67 *Utilisation de la microsonde Raman pour la spectrométrie des films minces*
par Mme H. Royer et R. Dupeyrat
- 69 *Use of computerized image processing systems for enhanced image quality with the Mole*
by F. Adar, P. Dhamelincourt, R. Grayzel and D. London

Assemblée générale 1980 de la SCF

Journées de chimie organique Journées de chimie du solide

Bordeaux, les 10, 11 et 12 septembre 1980

Conférences plénières. Conférences de Divisions. Thèmes Renseignements généraux

L'Assemblée générale 1980 de la Société Chimique de France se déroulera dans les locaux de l'Université de Bordeaux I et rassemblera, pour la première fois, les Journées de chimie organique et les Journées de chimie du solide.

Le programme scientifique comportera des conférences

plénières et des manifestations propres à chacune des deux Divisions : conférences et communications orales sur thèmes, communications par affiches ouvertes à tous les aspects de la chimie organique et de la chimie du solide.

Conférences plénières

- *Physique et chimie : deux sciences différentes mais complémentaires*, par Sir Nevill Mott (Prix Nobel, Université de Cambridge).
- *Biologie et génie génétique*, par M. François Gros (Membre

de l'Institut, Directeur général de l'Institut Pasteur de Paris).
● *Photochimie induite par lasers*, par M. J. J. Turner (Université de Nottingham).

Journées de chimie organique

Deux thèmes ont été choisis :

1. Utilisation des organométalliques en synthèse organique

Trois conférences seront présentées sur ce sujet :

- *Nouvelles méthodes de synthèse utilisant une entité séléniée comme précurseur de fonction*, par M. Alain Krief (Département de chimie, Facultés universitaires de Namur, Belgique).
- *Some uses of silicon compounds in organic synthesis*, par M. Ian Fleming (University Chemical Laboratory, Cambridge, G.-B.).
- *The insertion of olefins into metal-carbon bonds*, par

M. H. Lehmkuhl (Max Plank Institut für Kohlenforschung, Mülheim, R.F.A.).

2. Chimie organique et ressources renouvelables

Deux conférences seront présentées sur ce sujet :

- *Carbohydrate derivatives in the asymmetric synthesis of natural products*, par M. B. O. Fraser-Reid (Department of chemistry, Faculty of science-Waterloo, Ontario, Canada).
- *Réfutation d'une thèse de Calvin (A propos des arbres à pétrole)*, par M. Guy Ourisson (Université Louis Pasteur, Institut de chimie, Strasbourg).

Journées de chimie du solide

Deux thèmes ont été retenus.

1. Applications des méthodes spectroscopiques à la caractérisation de la liaison chimique dans les solides.

Les deux conférences suivantes seront présentées :

- *Caractérisation de la liaison chimique dans les solides*, par M. Jacques Livage (Université de Paris VI).
- *La RMN, méthode d'approche des structures et des liaisons dans les solides*, par Gérard Villeneuve (Université de Bordeaux I).

2. Matériaux composites

La conférence suivante sera présentée :

Des polymères au carbone polymérique : une voie de synthèse d'une grande variété de matériaux nouveaux, par M. E. Fitzer (Université de Karlsruhe).

Parmi les communications par affiches, un thème sera réservé au stockage de l'énergie ; une conférence de M. D. Gregory (États-Unis) est prévue.

Renseignements généraux

- Les résumés des communications (orales et par affiches), qui seront rassemblés en un fascicule remis aux participants, seront ensuite publiés, comme en 1978 et 1979, dans le *Bulletin de la S.C.F.* Il est donc souhaitable que ces résumés soient substantiels. Ils pourront donc s'étendre sur 2 pages dactylographiées et seront présentés de la façon suivante : titre de la communication souligné (en minuscules); nom des auteurs précédé de l'initiale de leur prénom et éventuellement de Mme ou Mlle ; le texte du résumé (avec éventuellement à la fin, la bibliographie); l'intitulé et l'adresse du laboratoire. Ils doivent parvenir aux adresses indiquées par les Divisions, au plus tard le 15 mai (Pour la chimie du solide : M. B. Raveau, Lab. de chimie minérale II, Faculté des sciences, 14032 Caen Cedex ; pour la chimie organique, consulter dans ce fascicule la rubrique S.C.F.).

- La projection des diapositives 50 × 50 sera seule assurée.
- Le format des affiches est : L = 1,30 m, H = 1,20 m.
- Rappelons que la S.C.F. souhaite vivement que les jeunes chimistes soient nombreux à présenter des communications. L'initiative prise par le Président Gallais, en 1979, concernant l'adhésion des jeunes chercheurs à notre Société, permet d'exiger que les signataires d'une communication soient membres de la S.C.F.

- Il sera possible de loger un certain nombre de congressistes (et en particulier les plus jeunes) dans l'une des résidences universitaires dans les conditions suivantes : somme forfaitaire de 120 F pour un séjour minimum de 3 nuits (40 F par nuit supplémentaire).

- Les repas pourront être pris, midi et soir, au restaurant universitaire (20 F, boisson comprise).

- Les participants se retrouveront, le jeudi 11 septembre au soir, au banquet de l'Assemblée (prix 120 F) au cours duquel le Prix Raymond Berr sera remis au lauréat.

- Il est prévu un programme pour les membres associés et, éventuellement, une visite du vignoble bordelais le samedi 13 septembre de 9 h à 17 h (prix approximatif : 200 F, repas compris).

- Le Secrétariat de l'Assemblée annuelle fonctionnera, dès le mardi 9 septembre, à 15 heures, à l'Université de Bordeaux I.

- La fiche d'inscription, à renvoyer avant le 15 mai, se trouve à la fin de la rubrique S.C.F. de ce fascicule.

- Adresse pour toute correspondance : M. J. P. Pillot, Laboratoire de chimie organique, Université de Bordeaux I, 33405 Talence Cedex.

Comité d'organisation

A. Bertrand, M. Cherest, A. Deschanvres, J. Dunoguès, J. Etourneau, Y. Haget, P. V. Huong (Président), J. Jousset-

Dubien, R. Lalande, M. Pereyre, J. P. Pillot (Secrétaire), P. Potier, B. Raveau, J. M. Reau, A. Tressaud et Y. Vo Quang

Bibliographie

- 81 **Communiqués** Les subventions pour participation à des congrès à l'étranger
-
- 85 **Informations scientifiques et techniques** La phéncyclidine : compte rendu du congrès de Porto-Rico (décembre 1979)
Le symposium spécial de la FEBS
-
- 92 **La page du C.N.R.S.** Nouvel organigramme du C.N.R.S.
-

Fédération Française de Chimie

- 95 **G.A.M.S.** Journées d'étude sur la spectroscopie ESCA et Auger, 12 et 13 mai 1980, à Paris
- 95 **Société de Chimie Biologique** Colloque sur la fixation d'azote, 9 et 10 juin 1980, à Grenoble
Congrès d'automne de la Société de Chimie Biologique, du 22 au 24 septembre 1980, à Villeneuve-d'Ascq
- 97 **Société Chimique de France** Division Chimie analytique : Les «Actualités de chimie analytique 1980», le 12 juin 1980, à Châtenay-Malabry
Section de Bordeaux-Pau : Journée sur les nouveaux matériaux chimiques et leurs propriétés, le vendredi 23 mai 1980, à Talence
Section de Marseille-Nice : Colloque sur l'authentification et la conservation du Patrimoine, le vendredi 30 mai 1980, à Marseille
Communiqués
Division Chimie analytique : 2^e Congrès de chimie analytique, du 8 au 12 décembre 1980, à Paris
Division Chimie organique : Journées de chimie organique 1980, à Bordeaux
Division Chimie de coordination : nouveaux Membres du Bureau de la Division
Nécrologie : Michel Zanne
Fiche d'inscription à l'Assemblée générale de la S.C.F.
- 103 **Société de Chimie Industrielle** Colloque sur le mélange et les procédés d'agitation, 25-26 septembre 1980, à Paris
XII^e Conférence internationale des Arts Chimiques, 8-12 décembre 1980, à Paris
Sommaire de la Revue *Analisis*
-

Couv. III Demandes et offres diverses

Couv. III Table des annonceurs

Publication analysée par Chemical Abstracts Service.

FOR OVER 160 YEARS THE LIGHT IS OUR MATTER



16-18, rue du Canal
91160 LONGJUMEAU/FRANCE
Téléphone : 909-34-93
Télex : JOBYVON 692882 F

PRINCIPALES PRODUCTIONS

RÉSEAUX DE DIFFRACTION

- réseaux holographiques ou gravés plans et concaves

MONOCHROMATEURS

- monochromateurs UV-VIS - IR (focales de 100 mm à 3 m)
- monochromateurs sous vide pour UV lointain
- monochromateur à très haute luminosité
- monochromateur très haute résolution

LASERS

- lasers à colorant pulsés
- lasers à colorant continus
- laser à azote

SPECTROMÈTRES D'ÉMISSION

- spectroanalyseur séquentiel avec source plasma pour analyse en solution
- spectroanalyseur simultané (jusqu'à 48 éléments) pour analyse sur solide et liquide selon sources en option :
 - étincelle avec générateur 100 ou 500 Hz
 - arc continu
 - décharge luminescente
 - plasma avec générateur 1 500 à 4 700 W

SPECTROPHOTOMÈTRE RAMAN

MICROANALYSE MOLÉCULAIRE NON DESTRUCTIVE

- microsonde à effet Raman MOLE

SPECTROPHOTOMÈTRES

- spectrophotomètres monofaisceau
- spectrophotomètre UV-VIS double faisceau
- spectrophotomètre stopped flow

SPECTROFLUORIMÈTRES

- spectrofluorimètres avec affichage galvanométrique ou numérique
- spectrofluorimètre haute performance, entièrement compensé, avec microordinateur et écran de visualisation

DICHROGRAPHE

- dichrographe piloté par microordinateur avec écran de visualisation

CHROMATOGRAPHES EN PHASE LIQUIDE

- chromatographe préparatif de 10 mg à plus de 100 g
- chromatographe semi-préparatif jusqu'à 1 g
- chromatographe préparatif automatique
- chromatographes analytiques à pression modérée et à haute pression

RAYONS X

- diffraction et diffractométrie
- fluorescence X
- mesure des contraintes *in situ*
- détecteur à localisation linéaire
- microdiffractomètre
- anticathode tournante de 12 kW/mm² et 35 kW/mm²
- générateurs 60 et 90 kW
- ensembles spéciaux

AGENCES EN FRANCE

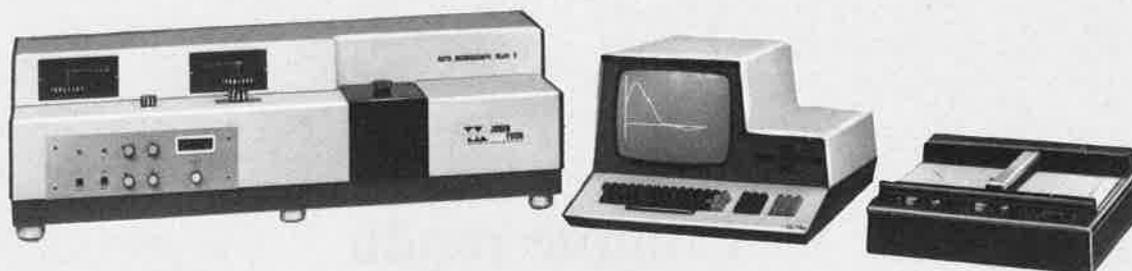
Aix-en-Provence – Lille – Lyon – Nancy – Rennes
– Toulouse

FILIALES ÉTRANGÈRES

Brésil – États-Unis – Hollande – Japon – R.F.A.

Compte rendu
des

Premières journées d'étude
sur les applications
de la
microsonde Mole



La méthode de Dichroïsme circulaire optique est hautement spécifique pour les études de structures moléculaires spatiales des substances optiquement actives ; le Dichrographe V de JOBIN YVON a été spécialement conçu pour cette méthode.

Gamme spectrale 180 - 1000 nm

Haute sensibilité : 5×10^{-7} unités d'absorbance ou 0,015 millidegrés d'ellipticité moléculaire

Applications :

Sciences de la vie (biophysique, biochimie)

Chimie organique

Etudes des produits de coordination

Cristaux liquides et solides

Terres rares, etc.

Description :

Le Dichrographe V comprend un processeur de signaux de 48 K - octets avec un mini disque souple de 100 K - octets.

Accessoires pour la dispersion rotatoire optique, le dichroïsme linéaire, la différence de dichroïsme de deux échantillons en mesure simultanée, le dichroïsme magnétique et le dichroïsme détecté par fluorescence, etc.

dichrographe V de JOBIN YVON l'informatique au service du dichroïsme circulaire



**JOBIN
YVON**

DIVISION d'INSTRUMENTS S.A.

depuis plus de 160 ans, notre matière, c'est la lumière

16, 18, rue du Canal 91163 LONGJUMEAU Cedex - Tél. (6) 909.34.93 - Télex JOBYVON 692882 F

Exposé d'introduction*

par Michel Delhaye

(Directeur du Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman, CNRS, 2 rue H. Dunant, 94320 Thiais et Université de Lille, C 5, B.P. 36, 59650 Villeneuve-d'Ascq.)

Depuis quelques années, une nouvelle technique non destructive, est venue s'ajouter à la longue liste des méthodes analytiques : l'analyse locale et la micrographie sélective par effet Raman.

La diffusion de la lumière par des molécules ou des cristaux s'accompagne de changements de fréquence, dus essentiellement aux vibrations et rotations moléculaires. Ce phénomène constitue l'effet Raman, découvert il y a plus de 50 ans. Il offre la possibilité d'identifier sans ambiguïté, de manière non destructive, tout édifice polyatomique et d'en préciser la structure. Le développement des lasers, depuis les années 60, a été l'origine de progrès considérables dans ce domaine et a permis la création de plusieurs générations de spectromètres Raman, en particulier en France, où les efforts conjoints du CNRS, de la DGRST, de l'Université et de l'Industrie ont abouti à des réalisations de qualité et de réputation internationale.

Le rayonnement monochromatique exciteur et la lumière diffuse étant tous deux de courte longueur d'onde, généralement dans le domaine visible ou proche UV, on pouvait envisager en principe de pousser la résolution spatiale de tels instruments jusqu'à la limite imposée par la diffraction, c'est-à-dire d'observer des échantillons de dimension microscopique, inférieure au micromètre. La très faible intensité de la diffusion Raman et surtout la nécessité d'observer les spectres au voisinage de la radiation laser diffusée et réfléchi par l'échantillon avec une très grande intensité, ont cependant longtemps empêché d'approcher cette limite.

C'est la convergence de plusieurs voies de perfectionnement technique qui a permis de l'atteindre, d'abord en laboratoire, ensuite grâce à des instruments diffusés commercialement.

La microsonde Mole est donc le fruit de longues années d'études au laboratoire et d'une collaboration étroite avec l'industrie française de l'instrumentation. Le prototype industriel, conçu avec E. da Silva et réalisé par la Société Lirinord (ISA) a été présenté au public en septembre 1976. Après la présérie, la réalisation et la diffusion

* Les communications qui suivent, sont publiées sous la responsabilité scientifique des organisateurs des « Journées d'étude sur les applications de la microsonde Mole » (CNRS-Thiais, 13 et 14 décembre 1979).

commerciale de cet instrument ont été confiés à la Société Jobin-Yvon, division d'Instruments S.A., (sous licence ANVAR, brevets de MM. Delhaye, Dhamelincoeur, Da Silva, Moschetto). Comme pour les précédentes générations de spectromètres, le support des organismes officiels, DGRST, CNRS, INSERM et Université, a permis de réunir les conditions optimales pour que le savoir faire acquis lors de cette collaboration Recherche-Industrie soit efficacement mis à profit.

Cet instrument unique, actuellement sans concurrence sur le marché mondial, remplit trois fonctions complémentaires :

- observation de l'échantillon à étudier grâce à un microscope optique, offrant toutes les possibilités d'éclairage en lumière blanche et en lumière monochromatique, auxquelles s'ajoute l'analyse d'images micrographiques, grâce à un monochromateur et un système de télévision à très haute sensibilité.
- enregistrement de spectres moléculaires (Raman, fluorescence et luminescence), d'un très petit volume de matière irradiée par un faisceau laser focalisé dans le champ du microscope sur une tache de 1 à 2 μm , avec une puissance suffisamment faible pour éviter toute dégradation.
- observation d'images micrographiques filtrées, non seulement d'images de fluorescence, mais aussi d'images « Raman » obtenues en isolant une raie caractéristique d'une espèce chimique choisie. Ces images complétées par des mesures quantitatives d'intensités spectrales permettent la cartographie de la distribution d'un composé dans le champ du microscope.

Cet appareil offre donc de larges possibilités qui le rendent complémentaire des microsondes électroniques et ioniques, dans la mesure où les informations obtenues concernent les liaisons chimiques dans les espèces polyatomiques, donc les composés chimiques minéraux ou organiques présents dans l'échantillon. L'observation peut se faire, de plus, à l'air ou en atmosphère contrôlée ou dans une phase condensée, liquide ou solide.

Le but de ces journées d'études est de confronter les résultats obtenus par les diverses équipes de recherche qui ont utilisé cet instrument depuis sa création. Une vingtaine de microsondes fonctionnent dans des laboratoires de plusieurs continents, et les applications explorées au cours des toutes premières années d'existence de cette nouvelle technique sont déjà très prometteuses, tant pour des recherches fondamentales que pour l'analyse de problèmes industriels.

Possibilités d'applications de la Mole à la biophysique, biochimie et biologie

par P. Dhamelin court

(C.N.R.S. Université des Sciences et Techniques de Lille, U.E.R. de Chimie, Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman, 59650 Villeneuve-d'Ascq)

Lorsqu'il s'agit d'échantillons biologiques, l'analyste se trouve confronté à un problème bien plus complexe que pour la majorité de ceux qu'il rencontre lors de l'analyse d'échantillons minéraux ou organiques.

Dans les années passées, les microscopes et microsondes électroniques, la microsonde ionique, ont constitué et constituent toujours les techniques de base pour l'obtention des informations sur la morphologie et la composition élémentaire des échantillons biologiques. Mais, jusqu'ici, il n'existait réellement aucune méthode de microanalyse *in situ* d'échantillons biologiques permettant l'identification à l'échelle de la cellule ou du tissu des espèces organiques ou minérales. Par exemple, les techniques cytochimiques ne permettent généralement que de révéler des fonctions chimiques communes à plusieurs types de molécules ou encore des éléments qui sont partie intégrante de combinaisons chimiques identifiables par ailleurs (1).

La microsonde Mole, de par sa capacité à analyser la matière à l'échelle microscopique sans préparation spéciale de l'échantillon, s'est révélée être un outil intéressant dans le domaine biologique. En effet, la spectroscopie Raman apporte des informations uniques sur la nature et la structure des édifices moléculaires présents dans l'échantillon (2).

Ainsi, en collaboration avec divers laboratoires ont été menées à bien plusieurs études intéressantes notamment :

- identification sur coupe histologique de composés puriques et sels minéraux en collaboration avec le Laboratoire d'histophysiologie fondamentale et appliquée de l'Université Pierre-et-Marie Curie.
- étude spectroscopique *in vivo* de cellules végétales bioluminescentes en collaboration avec l'Institut de Biochimie d'Orsay (3).
- étude *in situ* d'hydrocarbures synthétisés par l'algue verte *Alga Botryococcus Braunii* en collaboration avec le Laboratoire de chimie biorganique et organique physique de l'Université Pierre-et-Marie Curie (4).
- étude de la métabolisation de pesticides sur coupes histologiques de muscle cardiaque de rat en collaboration avec un grand laboratoire industriel.

Nous ne discuterons pas ici de ces études car certaines font l'objet d'exposés mais nous chercherons plutôt à cerner les limites de la microanalyse par effet Raman appliquée à l'étude d'échantillons biologiques.

Une des limites la plus gênante est sans conteste le phénomène de fluorescence qui peut gêner ou même masquer totalement l'effet Raman.

Quelques essais réalisés, tant au laboratoire de Lille avec la microsonde Mole qu'avec le spectromètre Raman pour microéchantillons au N.B.S. (U.S.A.) (5), ont montré que l'utilisation de coupes

au cryostat permettaient généralement d'éviter ou d'atténuer le phénomène de fluorescence. Malheureusement, ces coupes sont souvent d'un emploi délicat et ne permettent pas un repérage topologique facile de la zone à analyser.

Une autre limite importante est bien sûr la sensibilité de l'instrument et la complexité du matériel biologique. Jusqu'ici notre expérience s'est essentiellement limitée à la caractérisation de substances localisées à concentration élevée (2), (4).

Mais il faut comprendre que pour des substances biologiques distribuées de façon homogène dans les cellules ou tissus qui constituent alors une matrice organique complexe, le problème sera bien plus ardu. Les spectres Raman obtenus, lorsqu'il sera possible de les obtenir (fond continu réduit), seront la superposition des spectres de tous les composants majeurs et mineurs qui sont présents. L'information désirée sera présente dans les spectres enregistrés mais il sera extrêmement difficile de l'extraire.

Paradoxalement, nous sommes devant une situation dans laquelle nous disposerons de beaucoup d'informations mais où nous sommes pour l'instant dans l'incapacité de les traiter correctement. Nous pensons néanmoins que dans des circonstances favorables, les substances biologiques présentant un spectre Raman d'intensité moyenne pourront être détectées au niveau de quelques pourcents.

En conclusion, la microsonde Raman est un outil complémentaire d'autres techniques de microanalyse mais unique en ce sens qu'il est capable de fournir des informations entièrement nouvelles sur la composition moléculaire et la structure à l'échelle microscopique de substances d'intérêt biologique.

Cependant en l'état actuel de la technique, tout est loin d'être possible dans le domaine biologique et un choix judicieux des problèmes à traiter reste la règle impérative du succès.

Bibliographie

- (1) Application de la microsonde Mole à l'identification sur coupe histologique de composés puriques et de sels minéraux, C. Ballan Dufrançais, R. Martoja et M. Truchet, Journées Mole.
- (2) Interest of laser Raman microprobe (Mole) for the identification of purinic concretions in histological sections, C. Ballan Dufrançais, M. Truchet et P. Dhamelin court, *Biol. Cellulaire* 1979, **36**, 51.
- (3) Études spectroscopiques *in vivo* de cellules végétales bioluminescentes : *Pyrocystes Lunula*, B. Arrio, A. Dupaix, C. Fresneau, B. Lecuyer et P. Volfin, Journées Mole.
- (4) The hydrocarbons of the green *Alga Botryococcus Braunii*, Hydrocarbon pattern and sites of accumulation, C. Largeau, E. Casadevall, C. Berkaloff et P. Dhamelin court, *Phytochemistry* (à paraître).

Applications de la Mole à l'identification de composés puriques et de sels minéraux sur coupes histologiques

par Michel Truchet, Micheline Martoja *, Roger Martoja et Christiane Ballan-Dufrançais

(Université Pierre-et-Marie Curie, Laboratoire d'histophysiologie fondamentale et appliquée, ERA n° 570 du CNRS, 12, rue Cuvier, 75005 Paris et * Institut Océanographique, 196, rue Saint-Jacques, 75005 Paris)

Application of the Mole microprobe to the identification on histologic cross-section of puric components and mineral salts

The identification, at the cellular or tissue level, of organic or mineral molecules, is necessary to explain certain aspects of the physiology or pathology of cells and organisms. But, except in some rare cases, the cytochemical techniques reveal either functions which are common to several types of molecules, or elements which are part of undeterminable chemical combinations. The Mole microprobe should enhance these insufficient methods as we have demonstrated its value in the following studies :

1. Identification of puric components :

Numerous animals accumulate their excretion products in specialized tissues, under form of « concretions ». These concretions may contain some puric waste (uric acid, salts from uric acid, guanine, allantoin, etc...) which cannot be distinguished with any cytochemical technique. With the Mole microprobe their identification has been relatively easy; the following concretions have thus been determined, even when mixed

with accumulation structures : uric acid, potassium urate, sodium urate, guanine, xanthine (1).

2. Identification of mineral salts :

The accumulation of copper by animals, which are a part of the human food chain, is at present time an important subject because it could be the consequence of an environmental contaminate. Consequently, it is important to determine with precision the origin of the metal, as well as its chemical form. The microprobe has permitted determination that a portion of the copper accumulated by marine molluscs is due to the degradation of an endogenous metalloprotein, and that the metal has the form of copper sulfide (2).

At the moment, we are researching the pathological mineralizations induced by mercury in the kidneys of rabbits; apatite and calcitic were identified without any difficulty (3).

La composition des êtres vivants peut être déterminée par l'analyse chimique classique dont le défaut majeur est de détruire l'architecture de la matière vivante. Or, de nombreux processus physiologiques ou pathologiques ne peuvent être parfaitement compris que si les constituants chimiques identifiés sont replacés

dans leur cadre morphologique. La nécessité de connaître leur localisation à l'échelle de la cellule ou de l'organite, a conduit à la mise au point de méthodes « non destructives ». Les premières ont été les méthodes *cytochimiques* qui essaient de concilier les avantages de l'histologie et de la chimie mais doivent subir les impératifs de l'une et de l'autre. Ce compromis entraîne de nombreux inconvénients, le principal étant le manque de spécificité qui caractérise la plupart d'entre elles. Dans le cas de macromolécules organiques, cette absence de spécificité tient au fait que les réactions décèlent une fonction commune à plusieurs types de molécules ou même plusieurs fonctions. Ainsi, une méthode très courante repose sur l'oxydation périodique et révèle toutes les molécules contenant le groupement glycol-2,3, comme le glycogène, le galactogène, des glycoprotéines.

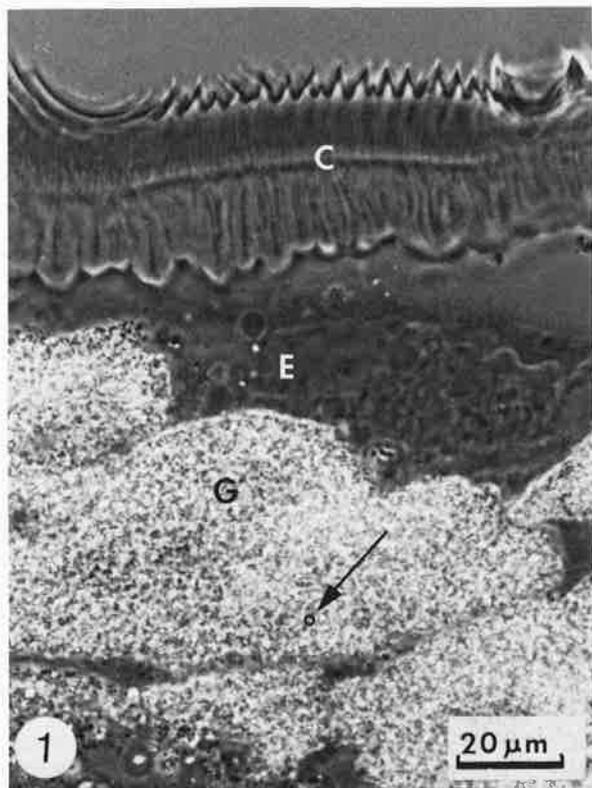


Figure 1. Araignée.

Coupe de 7 microns d'épaisseur montrant sous la cuticule (C) et l'épithélium (E), des guanophores (G) remplis de petites concrétions. ○ Aire d'impact de la sonde.

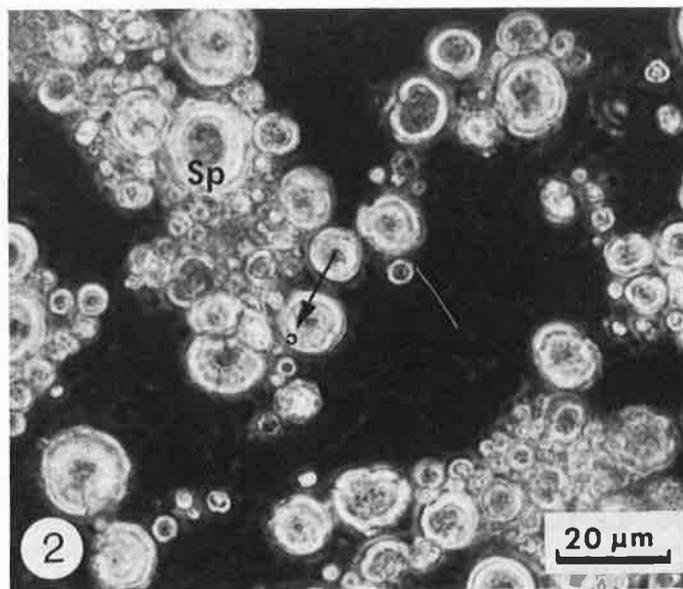


Figure 2. Tissu adipeux de Blatte.

Coupe de 7 microns d'épaisseur, montrant les volumineuses concrétions en forme de sphérocristaux (Sp). ○ Aire d'impact de la sonde.

Dans le cas des sels minéraux, les réactions cytochimiques donnent souvent des résultats identiques pour les éléments d'un même groupe de la classification périodique. Récemment, les méthodes *histophysiques* utilisant les « microanalyseurs élémentaires » (1), ont permis à la fois d'identifier les éléments de façon élective et de les localiser avec une précision allant jusqu'à l'organite. Toutefois, elles ne donnent pas d'indication sur la composition moléculaire des dépôts minéraux

alors que, bien souvent, l'extrême complexité de ceux-ci exclut la moindre hypothèse basée sur la seule composition élémentaire.

La microsonde moléculaire doit pallier ces insuffisances. Quelques exemples montreront qu'elle est applicable à l'analyse de coupes histologiques, au moins quand les molécules à identifier atteignent une certaine concentration dans le volume à analyser.

I. Identification de molécules organiques (2)

De nombreux animaux, surtout Invertébrés, accumulent certains de leurs produits d'excrétion dans des tissus spécialisés. Les méthodes biochimiques montrent que ce sont des composés puriques variés, acide urique, guanine, xanthine ou allantoïne, mais elles n'indiquent ni leur localisation, ni les sels qu'ils peuvent former. Quant aux méthodes cytochimiques, elles précisent qu'ils sont souvent amalgamés en concrétions (Figures 1 et 2), mais elles ne peuvent les distinguer les uns des autres en raison des similitudes de leurs formules chimiques. Nous avons donc analysé, par sonde Mole, les organes suivants :

1. Tégument de Poissons et d'Araignées : le spectre Raman confirme la présence de guanine (Figure 3).

2. Tégument de Criquet : les spectres Raman mettent en évidence un mélange d'acide urique, d'urate de potassium et d'urate de sodium

dans des cristaux qui étaient supposés constitués d'urate de potassium.

3. Tissu adipeux et utricule de Blatte : on considérait qu'il s'y accumulait de la xanthine et de l'acide urique peut-être sous forme de sels. La xanthine n'apparaît pas sur le spectre Raman mais, en revanche, on constate que l'acide urique coexiste avec ses sels de sodium et de potassium (Figure 4).

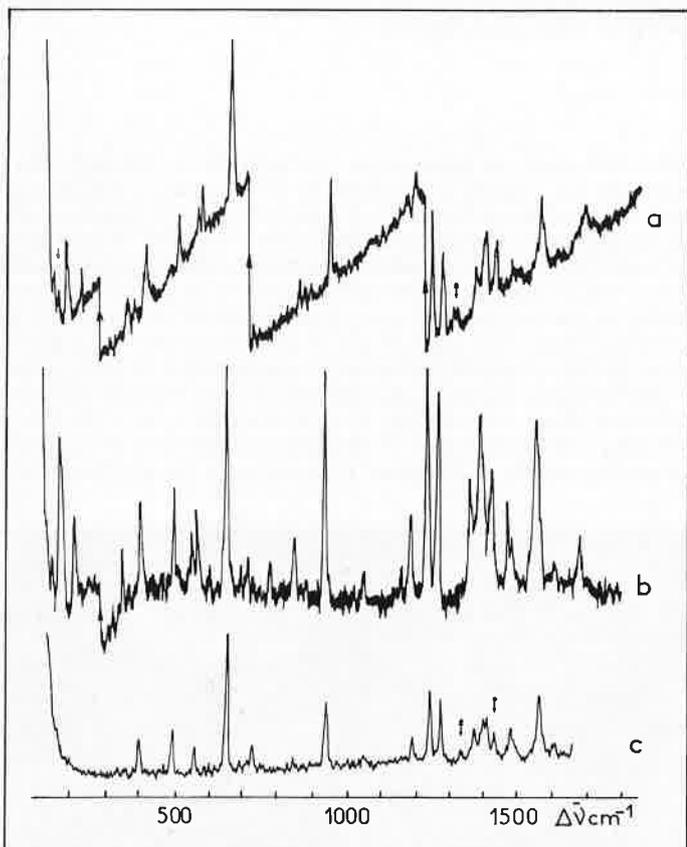


Figure 3. Spectres obtenus sur le guanophore d'Araignée (a), un échantillon de guanine pure (b) et un guanophore de Poisson (c). Toutes les raies caractéristiques de la guanine, déterminées sur le spectre de référence, se retrouvent pour les deux animaux; on remarquera particulièrement la raie de vibration intermoléculaire à 142 cm^{-1} qui apparaît bien chez l'Araignée (↓). En revanche, on observe des raies à 1320 (‡) et à 1450 (‡) qui n'appartiennent pas à la guanine et qui doivent représenter un composé d'accompagnement présent dans les concrétions des deux animaux.

Aucun des spectres n'a été corrigé pour la fluorescence; on notera donc que celle-ci est absente dans le spectre de guanophore de Poisson; cet inconvénient grave n'est donc pas entièrement lié au mode de préparation des coupes histologiques.

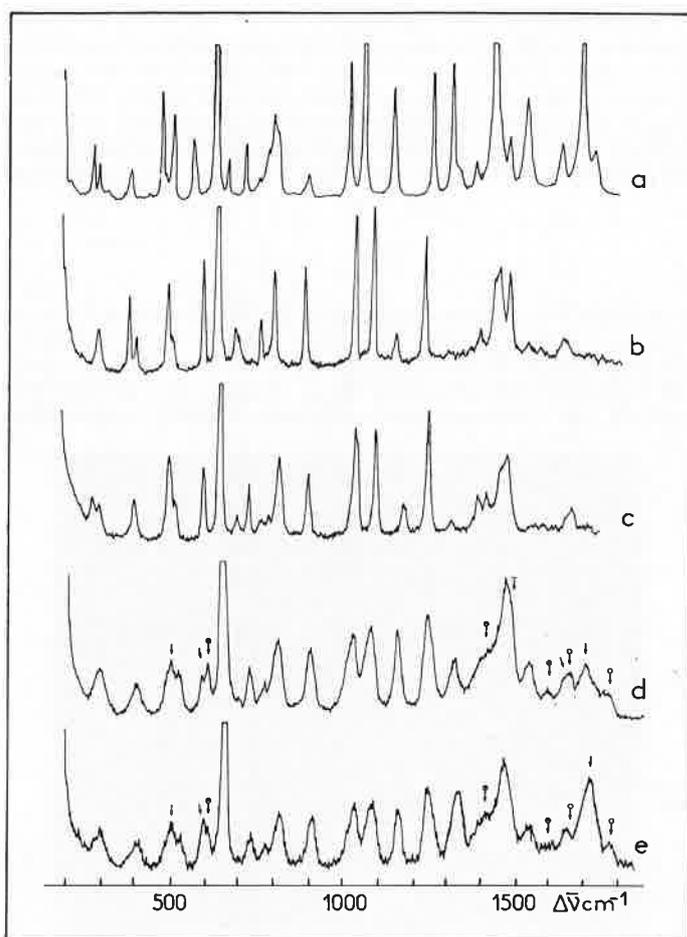


Figure 4. Spectres d'acide urique pur (a), d'urate de sodium pur (b), d'urate de potassium pur (c), de sphérocristal de tissu adipeux de Blatte (d) et de sphérocristal d'utricule de Blatte (e). Les spectres de référence présentent de grandes similitudes entre eux de 200 à 1300 cm^{-1} , et des différences entre 1400 et 1700 cm^{-1} : les principaux pics de l'acide urique font défaut dans les urates; ceux-ci présentent chacun un doublet qui permet de les identifier, ainsi qu'une raie vers 1650 cm^{-1} , faible, et décalée d'un sel à l'autre.

Ces différents caractères permettent de reconnaître, au niveau des sphérocristaux, un mélange d'acide et d'urates. Si l'on se réfère à la raie 1680 , il semble y avoir plus d'acide urique dans les utricules que dans les tissus adipeux. L'épaulement situé vers 1640 sur le spectre de tissu adipeux permet d'identifier l'urate de sodium, plus difficile à reconnaître sur le spectre d'utricule. ↓ ac. urique; ‡ urate de Na; † urate de K; ‡ urates de Na et K.

4. Rein d'Escargot : l'organe était censé contenir de l'acide urique peut-être sous forme de sels, de la guanine et de la xanthine. La spectrographie Raman confirme la présence d'acide urique et de xanthine mais non celle de guanine. Il existe de l'urate de potassium ; par contre, il est impossible de se prononcer entre urate et xanthate de sodium.

La microsonde Mole montre donc qu'au sein d'une même structure coexistent plusieurs composés puriques souvent sous forme de sels. Malgré quelques difficultés d'interprétation ou l'impossibilité d'identifier certains composés, sans doute trop peu concentrés, elle apporte des données qu'aucune méthode n'était susceptible de fournir, jusqu'à présent.

II. Identification de sels minéraux

1. Rein des Mammifères (3) : lors d'une étude expérimentale sur les effets cytologiques du mercure, nous avons provoqué la calcification des cellules du rein, déjà connue (Figure 5). A la microsonde Mole, les cristaux présentent les raies les plus caractéristiques de l'apatite et de la calcite (4) (Figure 6). L'importance de la minéralisation a permis d'identifier également l'apatite par diffraction des rayons X, sur une poudre isolée à partir du rein ; dans les cas où la calcification serait moindre, la microsonde Mole devrait permettre à elle seule de déterminer la composition moléculaire des calculs intracellulaires.

2. Cellules « conjonctives » du Bigorneau (5) : L'accumulation de cuivre par des animaux entrant dans la nourriture humaine est un sujet de préoccupation, dans la mesure où elle pourrait être la conséquence d'une pollution de l'environnement. Or, les dosages effectués chez les Bigorneaux indiquent une teneur très élevée dont il importe de déterminer l'origine. A l'examen histologique, le tissu conjonctif de ces animaux apparaît pourvu de nombreuses cellules à granulations gris-noir où la microsonde électronique révèle de fortes concentrations de cuivre et de soufre (Figure 7). L'étude ultrastructurale montre que ces cellules filtrent, à partir de l'hémolymphe, des protéines qui sont dégradées dans des lysosomes où s'accumulent le

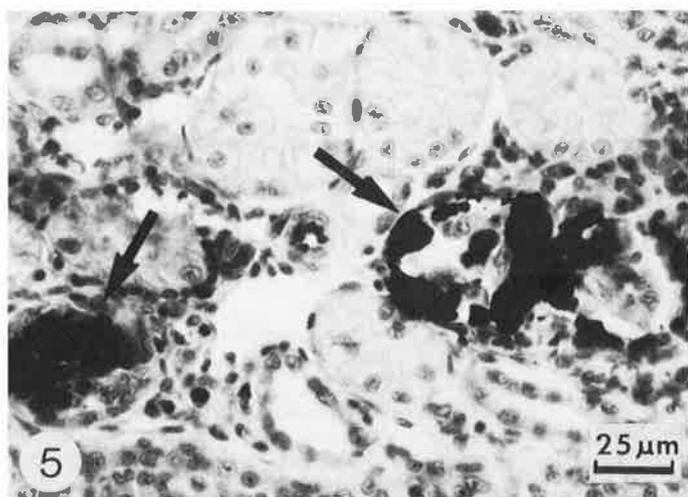


Figure 5. Rein de Lapin intoxiqué par HgCl_2 . Coupe de 7 microns d'épaisseur. Certains néphrons (flèches) sont calcifiés.

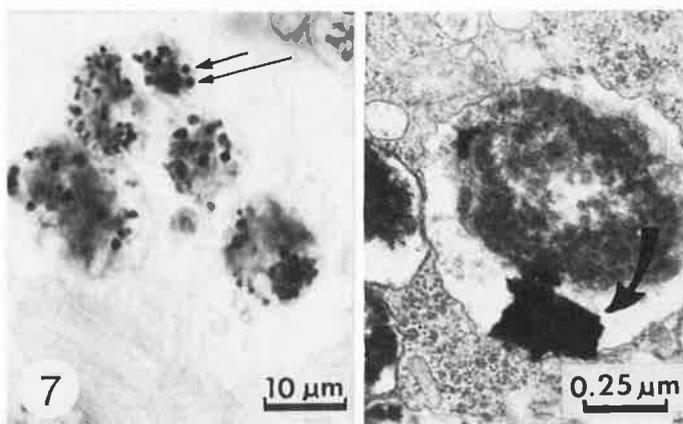


Figure 7. Cellules conjonctives de Bigorneau. A gauche, coupe de 7 microns d'épaisseur montrant les nombreuses granulations (flèches). A droite, micrographie électronique montrant l'ultrastructure d'une granulation (lysosome) qui renferme le précipité analysé (flèche).

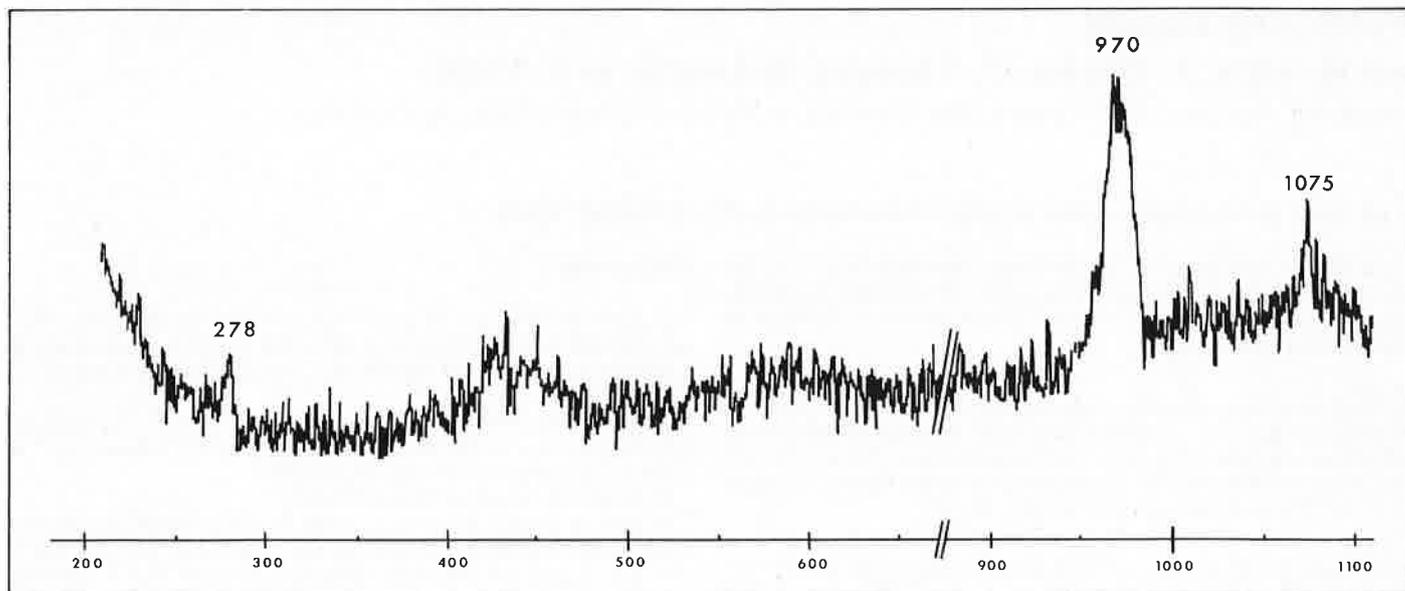
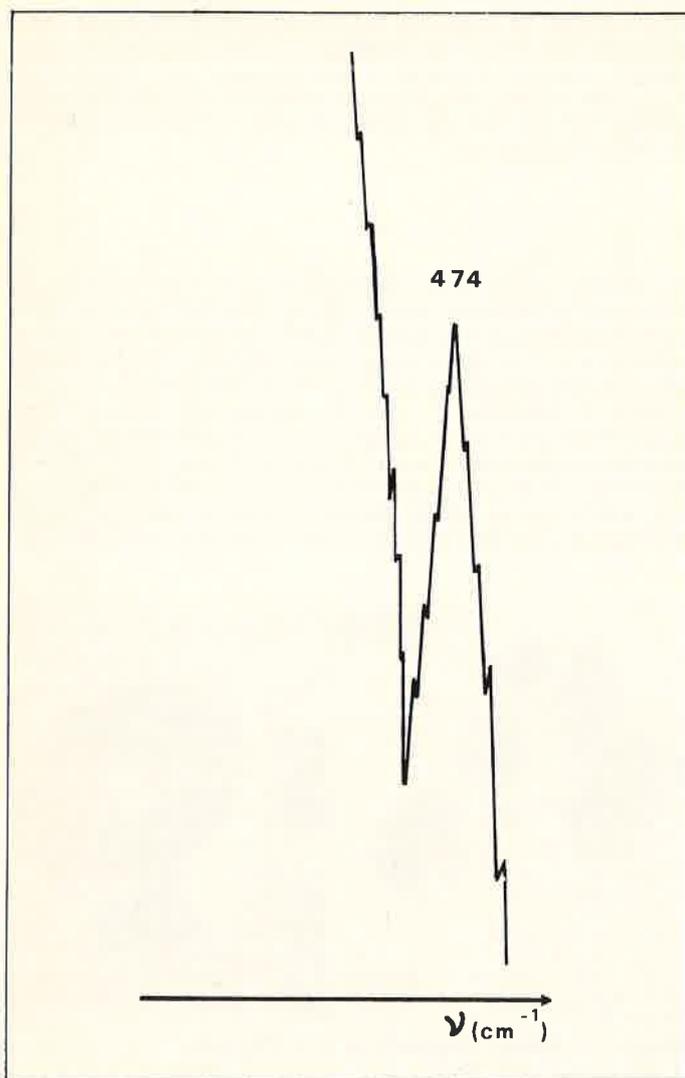


Figure 6. Spectre d'un néphron calcifié.

On observe à 970 cm^{-1} une raie intense qui correspond à la vibration d'élongation symétrique du groupement P-O, et à 1075 cm^{-1} une raie moins intense du même type de vibration du carbonate C-O. Ces raies majeures permettent d'identifier phosphate et carbonate de calcium. La présence d'une raie à 278 cm^{-1} permet de rapporter à la calcite, et non à l'aragonite, le carbonate de calcium. Apatite et calcite sont donc les constituants majeurs de ces calculs rénaux.



cuivre et le soufre. Le spectre Raman présente, quant à lui, une raie caractéristique du sulfure cuivrique CuS (Figure 8). Des arguments tirés de la cytophysiologie comparée autorisent à affirmer que le sulfure cuivrique provient de la dégradation de l'hémocyanine, cupro-protéine qui, chez les Mollusques, assure le transport de l'oxygène respiratoire. Une partie au moins du cuivre accumulé par le Bigorneau n'est donc, en aucune manière, liée à une pollution. Outre l'intérêt écologique de cette constatation, la microsonde Mole met en évidence des faits originaux relatifs au catabolisme de l'hémocyanine : le sulfure de cuivre est l'homologue de la ferritine, produit de dégradation de l'hémoglobine chez les Vertébrés.

En conclusion, dans les conditions où elle est actuellement appliquée à l'analyse de coupes histologiques, la microsonde Mole est capable d'identifier des molécules organiques ou minérales avec une spécificité jamais atteinte auparavant. La fluorescence émise par les tissus constitue malheureusement dans bien des cas, un handicap limitant l'emploi de la méthode.

Bibliographie

- (1) F. Maurice, L. Meny et R. Tixier, *Microanalyse et microscopie électronique à balayage*. Éd. Physique, Orsay, 1978.
- (2) C. Ballan-Dufrançais, M. Truchet et P. Dhamelincourt. *Biol. Cell.*, 1979, **36**, 51.
- (3) R. Martoja, C. Raynaud et M. Truchet, en préparation.
- (4) M.T. Vemec-Peyré et H. Jaesche-Boyer, *CR. Acad. Sci. D*, 1978, **287**, 607.
- (5) M. Martoja, V. Tan Tue et B. Elkaim. *J. Exp. mar. Biol. Ecol.*, 1980, **43**, à paraître.

Figure 8. Segment de 450 à 500 cm^{-1} du spectre des concrétions du Bigorneau.

En dépit d'une pente de fluorescence exceptionnellement abrupte, un pic se détache nettement à 474 cm^{-1} . L'analyse d'un échantillon de sulfure cuivrique montre le même pic, dû à une vibration intermoléculaire S-S. En raison des conditions défavorables de l'enregistrement, l'intensité du pic indique que la concentration du sulfure doit être très élevée dans le volume analysé ; de ce fait, la taille du précipité doit être importante, ce que confirme l'examen au microscope électronique (figure 7).

Études spectroscopiques *in vivo* de cellules végétales bioluminescentes : *Pyrocystis Lunula*

par B. Arrio, A. Dupaix, C. Fresneau, B. Lecuyer et P. Volfin

(Institut de Biochimie, E.R. 118 du CNRS, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay)

« *In vivo* » spectroscopic studies of plant bioluminescent cells : *Pyrocystic lunula*

According to DeSa and col. (1) and some other authors (2 - 3), the emission of light in dinoflagellated algae like *Noctiluca miliaris*, *Gonyaulax polyedra* and *Pyrocystis lunula*, should be localized in cellular organelles.

Nevertheless, this particular material has not yet been identified without ambiguity by electron microscopes in integral cells nor in subcellular fractions obtained by zonal centrifugation. The existence of microsomes, which would be the center of the light emission, continues to be the object of contradictory articles (4 - 9).

The scanning and imaging techniques are of particular interest for obtaining information on the localization of intra-cellular constituents and the observation of enzymatic reactions.

We wish to present here the first results that we obtained in this field with the Mole on the *Pyrocystis lunula* cells.

Bibliography

- (1) DeSa R., Hasting J.W. and Vatter A.E., *Science*, 1963, **141**, 1269.
- (2) Afselius B.A. and Halyarson M., 1964, *Third european regional Conference on electron microscopy*, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, 175.
- (3) Eckert R., 1966, *Excitation and luminescence in Noctiluca miliaris* in « *Bioluminescence in Progress* ». F.H. Johnson and Y. Haneda eds, Princeton Univer. Press, 269.
- (4) Eckert R., *Science*, 1965, **147**, 1140.
- (5) Sweeny B. and Bouck G.B., 1966, in « *Bioluminescence in Progress* », F.H. Johnson and Y. Haneda eds, Princeton Univer. Press, 331.
- (6) Lee J. and Wissous M.D., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1968, **30**, 105.
- (7) Schmitter R.E., *J. Cell. Sci.*, 1971, **11**, 147.
- (8) Fogel M., Schmitter R.E. and Hastings J.W., *J. Cell. Sci.*, 1972, **11**, 305.
- (9) Henry J.P. and Hastings J.W., *Mol. Cell. Biochem.* 1974, **3**, 81.

Les techniques permettant d'obtenir des spectres résolus dans le temps et des images d'un objet à une longueur d'onde donnée sont parfaitement adaptées à l'étude de la localisation de réactions enzymatiques à l'intérieur d'une cellule. La localisation *in situ* et *in vivo* d'une réaction enzymatique relève de la notion de compartiment cellulaire, c'est-à-dire de l'existence de pools métaboliques évoluant en fonction du temps et du milieu extérieur. Un exemple de ce genre de problème est celui posé par la bioluminescence des algues appartenant aux Dinoflagellés.

L'émission de lumière observée par stimulation chimique, mécanique ou électrique de ces cellules est un éclair dont la durée varie de 100 msec. à 2 sec. Eckert (1) a montré, par microscopie de fluorescence, l'existence de microsources de lumière à l'intérieur du cytoplasme de *Noctiluca miliaris*. La dimension de ces sources fut estimée à 3 μm de diamètre. Cette observation a été à l'origine de la théorie des scintillons : organites cellulaires spécifiques de la bioluminescence des Dinoflagellés.

La bioluminescence n'étant qu'une fluorescence stimulée lors de la réaction d'oxydo-réduction du substrat (la luciférine) catalysée par l'enzyme (la luciférase), un appareil tel que la Mole était susceptible d'apporter des informations sur les sites lumineux grâce aux spectres de fluorescence et Raman de résonance.

La photo 1 est un cliché d'une cellule de *Pyrocystis lunula*. La dimension de la cellule est de 100 μm , environ.

La photo 2 présente un cliché d'une autre algue, *Pyrocystis fusiformis*, de dimension voisine.



Photo 1



Photo 2

Le spectre d'émission de bioluminescence, obtenu *in vitro*, est donné sur la photo 3. Son maximum est situé à 475 nm et varie peu d'une espèce à l'autre.

En excitant à 457,9 nm, on peut observer le spectre d'émission du cytoplasme. Sur ce spectre (photo 4) on distingue un pic majeur,

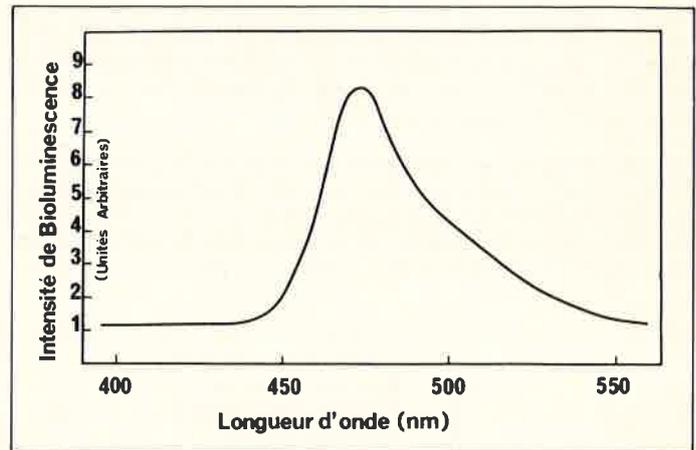


Photo 3

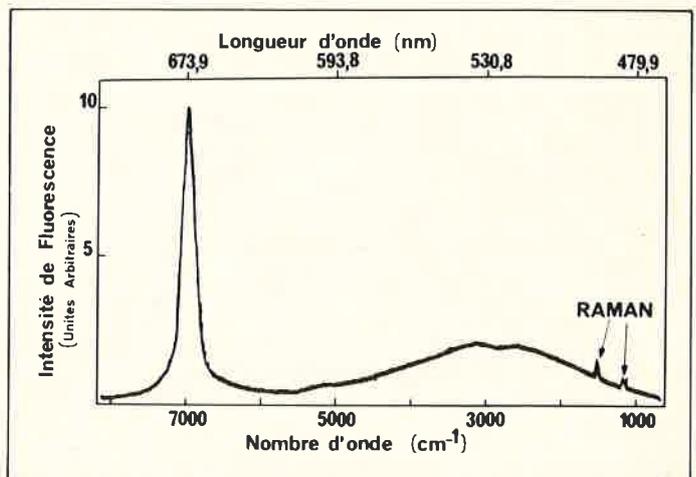


Photo 4

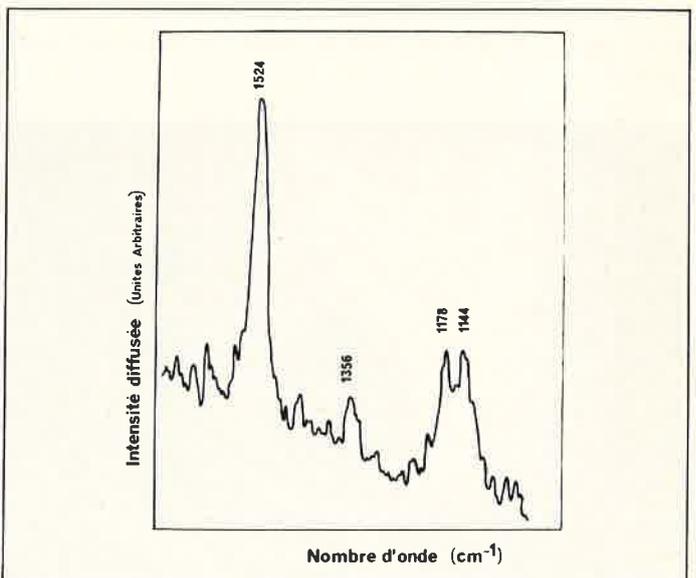


Photo 5

centré à 674 nm, correspondant à l'émission de fluorescence de la chlorophylle et une bande moins intense, mais très large, présentant au moins 2 maxima à 540 et 520 nm qui pourraient être attribués à la luciférine oxydée. On observe également, perchées sur cette bande de fluorescence, deux bandes Raman caractéristiques des caroténoïdes. La photo 5 présente le détail du spectre Raman de résonance dans la région comprise entre 1 600 et 1 000 cm^{-1} . La bande centrée à 1 524 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation des doubles liaisons conjuguées. La bande centrée à 1 160 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation des simples liaisons C-C. L'une des raies, centrée à 1 356 cm^{-1} et de faible intensité, n'a pu être encore attribuée. Cette raie existe également dans le spectre infrarouge de la luciférine purifiée.

Le complexe protéine-caroténoïde-chlorophylle de ces algues a été purifié et nous avons retrouvé sur la poudre le même spectre Raman de résonance à l'exception de la raie centrée à 1 356 cm^{-1} . Ceci peut être expliqué soit par l'absence de luciférine dans la préparation soit par la faible intensité de la raie 1 356 cm^{-1} . (Photo 6.)

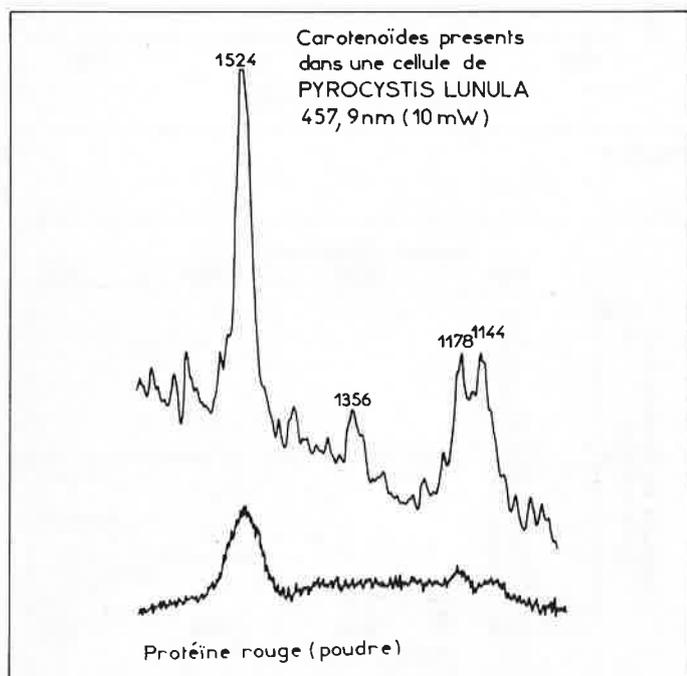


Photo 6

Les clichés suivants montrent la localisation des différentes fluorescences et diffusion Raman :

● la photo 7 présente la cellule de *Pyrocystis lunula* en lumière blanche,

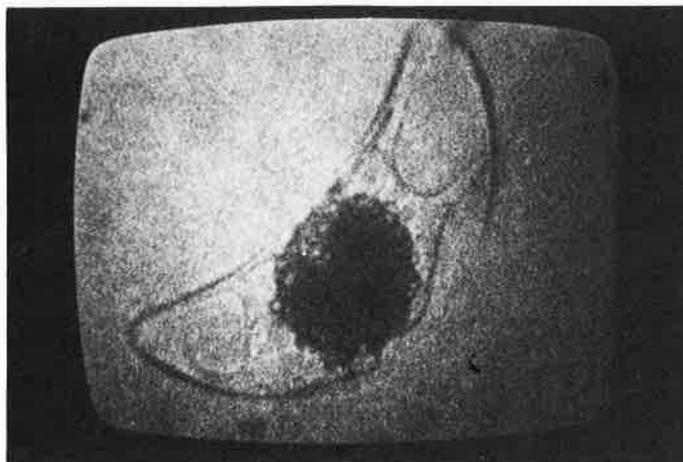


Photo 7

● la photo 8 montre la localisation de la fluorescence à 674 nm de la chlorophylle (excitation 457,9 nm),
 ● les photos 9, 10 et 11 montrent l'image de la même cellule à 480, 520 et 540 nm.

On remarque que les fluorescences observées à 480, 520 et 540 nm correspondent à une zone bien délimitée du cytoplasme, située dans la même région que l'appareil photosynthétique caractérisé par la fluorescence chlorophyllienne à 674 nm.

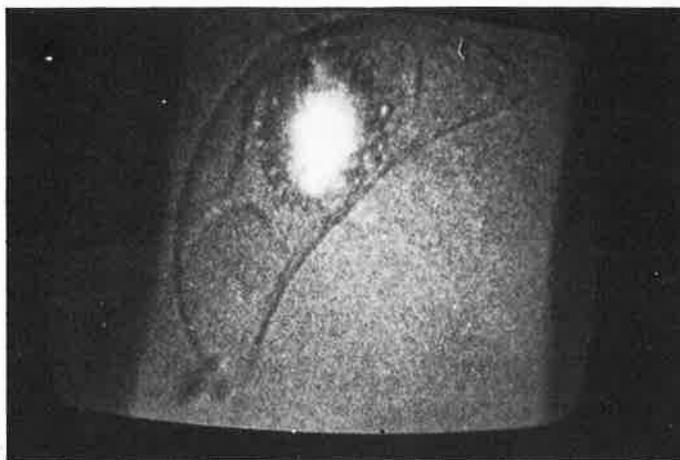


Photo 8

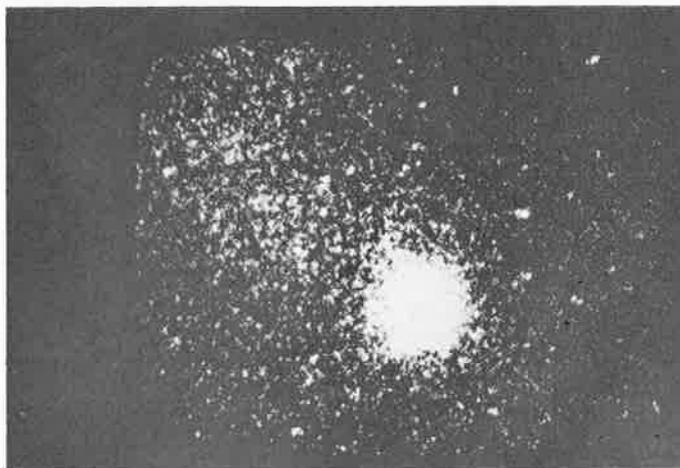


Photo 9



Photo 10

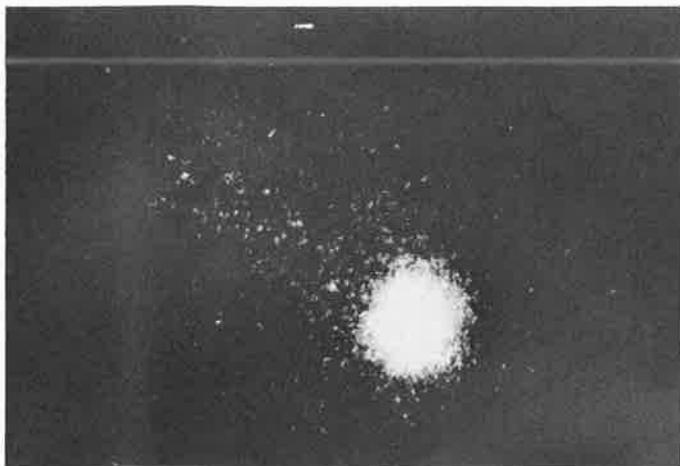


Photo 11

Les photos 12, 13 et 14 présentent la comparaison entre une cellule observée en lumière blanche (12), l'émission de fluorescence à $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ (13) et l'intensité de la raie Raman à $1\ 524\ \text{cm}^{-1}$ (14). Dans la

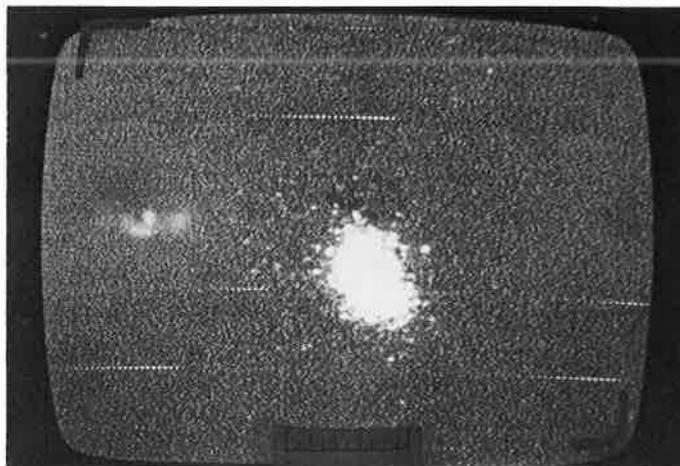


Photo 14

limite de résolution de l'appareil, on observe une plage de lumière et non pas des sources individualisées, ce qui signifie soit l'accolement des sources, soit l'absence de microsources.

Par excitation chimique, nous avons pu observer l'émission de bioluminescence (photo 15). Cette émission est localisée au même endroit que les différentes fluorescences observées précédemment.

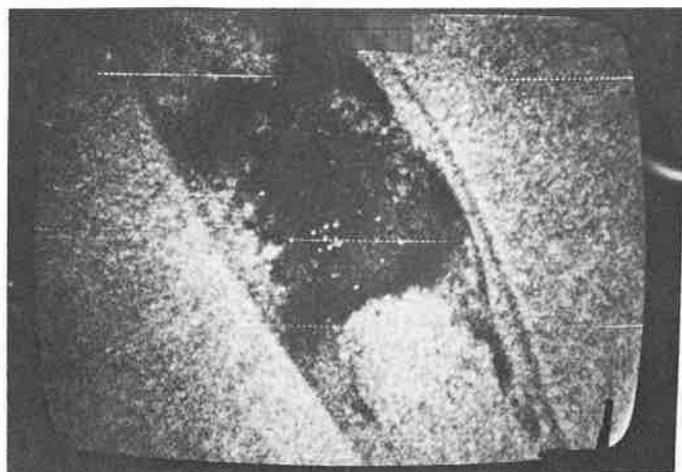


Photo 12



Photo 15

Toutes ces études montrent que la luciférine n'est pas un produit d'excrétion de la cellule de *Pyrocystis*. La bioluminescence et la fluorescence sont uniquement localisées dans le cytoplasme. Les images obtenues montrent une surface quasi continue strictement localisée et nous n'avons jamais observé de fluorescence ou de bioluminescence au niveau des vacuoles, de la membrane ou de la paroi cellulaire. La surface fluorescente caractéristique de la luciférine recouvre la zone où se situe l'appareil photosynthétique et ne semble pas constituée de sources lumineuses individualisées, dans la limite de résolution de la Mole.

Bibliographie

Eckert, R. and Reynolds, G.T. *J. Gen. Physiol.*, 1967, **50**, 1429.

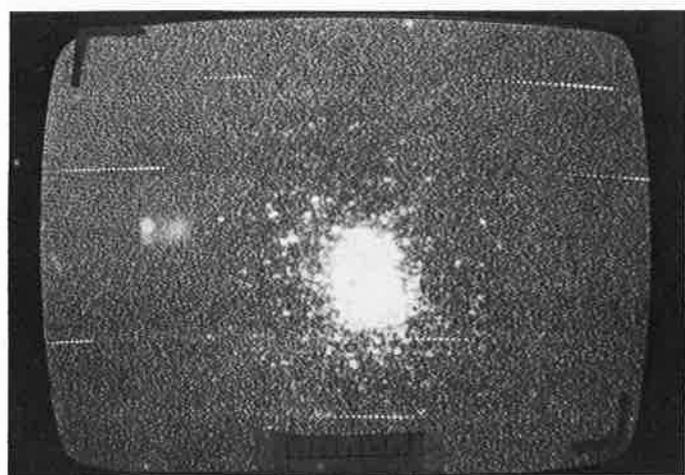


Photo 13

Structure calcitique inframicroscopique de grains de sécrétion microniques chez les myxomycètes

par M. Locquin* et H. Jaeschke-Boyer**

(* École Pratique des Hautes Études, Laboratoire de micropaléontologie, 8, rue de Buffon, 75005 Paris et ** Laboratoire d'application ISA Jobin-Yvon, 16, rue du Canal, Longjumeau)

Inframicroscopic calcitic structure of grains of micronic secretion in Myxomycetes

The Myxomycetes are mushrooms which produce three types of structures in their plasma phase: reproductive spores, fibrous capillaries for dissemination of the spores and secreted grains more or less mineralized. The order of the Physarales is divided into two families. In the Physaraceae the secretion grains are small calcareous spheres which were previously thought to be amorphous, but with the use of the polarizing microscope, were found to be crystalline. In the Didymiaceae secretion grains are acicular crystals twinned to stars or

sea-urchins. We re-examined these two types of calcareous grains with the Mole microprobe. Both of them show the characteristic peaks of calcite at 1 090, 715 and 280 cm^{-1} .

The small spheres of the Physaraceae are about 1,5 μ in diameter. Their partition wall, as measured with a transmission electron microscope, is only 0.05 to 0.08 μ wide. In spite of this extreme thinness, the Mole produced perfectly defined spectra of calcite.

Introduction

Les Myxomycètes sont des champignons appartenant à la subdivision *Myxomycotina* du règne des *Chitinobiontes* (Martin et Alexopoulos, 1969 et Locquin, 1975 et 1980). Ils sont connus depuis le Dévonien (Locquin, 1980). Leur plasmode, sorte d'amibe gigantesque puisqu'il peut atteindre une surface de l'ordre du mètre carré, est mobile sur son support. Il élabore à son intérieur les spores reproductrices et des structures variées sur la fonction desquelles tous les auteurs ne sont pas d'accord. Il s'agit des capillites ou capillitiums, filaments stériles de formes et d'ornementations variées suivant les genres, et des inclusions plus ou moins minéralisées, appelées granules ou cristaux suivant que leur aspect évoque plus ou moins leur nature. On a séparé dans l'ordre des *Physarales* tous les

Myxomycètes contenant du carbonate de calcium, parfois en grande quantité : plus de 95 % du poids sec chez *Mucilago spongiosa* par exemple. Si la nature chimique des inclusions des *physarales* ne faisait aucun doute, du moins récemment, car certains auteurs avaient émis l'hypothèse que les cristaux de *Didymiaceae* étaient du sulfate de calcium, il n'y avait jusqu'ici aucune preuve de la nature du système cristallin. L'apparence morphologique très éloignée des inclusions des *Physaraceae* et des *Didymiaceae* ne laissait pas supposer une identité de système cristallin. La plupart des auteurs ont décrit les sphérules des *Physaraceae* comme étant composées de calcaire microgrenu et amorphe.

Accumulation des cations

Comme les insectes, les champignons peuvent concentrer considérablement les cations, même peu abondants dans leur environnement, même toxiques pour les plantes et les animaux supérieurs. Cette concentration se fait selon un processus analogue à celui mis en évidence chez les insectes par Marjota *et al.* (1975). Parmi ces cations le plus fréquent et le plus abondant est le calcium, sous forme de carbonate.

Nous avons choisi pour notre étude deux espèces communes en Europe et dans le monde : une appartenant aux *Physaraceae* : *Fuligo septica*, l'autre appartenant aux *Didymiaceae* : *Mucilago spongiosa*. Dans les deux cas leurs inclusions ont été préalablement observées en microscopie photonique en lumière naturelle et polarisée, en microscopie électronique à balayage, en microscopie électronique par transmission et en microscopie électronique à contraste de phase (Locquin, 1953, 1956).

En lumière polarisée, la nature cristalline de leurs inclusions ne fait aucun doute. La ténuité de la paroi des sphérules creuses de *Fuligo septica* rend la détermination du signe de la biréfringence peu aisée. Avec un compensateur elliptique de Brace-Köhler on peut établir que la biréfringence des sphérules est composite : biréfringence de forme, plus biréfringence de structure. L'ensemble est sphérique et donne le phénomène de la croix noire visible seulement en coupe optique équatoriale de la sphérule qui a en moyenne 1,6 μm de

diamètre. La biréfringence est négative par rapport à la surface des sphérules.

Les cristaux mâclés en croix ou en oursin de la *Didymiaceae* : *Mucilago spongiosa* sont des rhomboédres ou des scalénoédres. Le microscope électronique à balayage (figures 1 et 5), rend bien visible l'état de surface de ces inclusions, mais ne permet pas de déterminations du système cristallin.

Au microscope électronique par transmission l'épaisseur des cristaux est trop grande pour obtenir chez *Mucilago spongiosa* une image autre que celle de leurs contours, par contre la diversité des mâcles en croix, en V, en éventail, en oursin est bien visible sur la figure 2.

Seul le microscope électronique à contraste de phase (selon Locquin, 1953, 1956) permet une analyse fine de la structure des sphérules (figure 4). Entièrement vides, les sphérules de *Fuligo septica* ont une paroi très fine de l'ordre de 100 nm d'épaisseur. La surface des sphérules semble subtilement réticulée. Cette ornementation fait penser à des endosymbiotes oncogènes (Locquin, 1980). Il ne faut pas confondre ces sphérules avec des bactéries endosymbiotes communes chez les Myxomycètes et plus grosses (figure 5). Sur ces figures, au microscope électronique par transmission on pourrait presque douter de la présence de calcium tant le contraste est faible.

Inclusions minéralisées des *Physarales*, *Didymiaceae* (figures 1, 2, 3) et *Physaraceae* (figures 4, 5, 6).

Les figures 1 et 5 ont été obtenues au microscope électronique à balayage, la figure 2 au microscope électronique à transmission et la figure 4 au microscope électronique à contraste de phases. Les courbes des figures 3 et 6 ont été tracées à la Mole avec un faisceau laser condensé sur l'échantillon en une plage de l'ordre du micron.

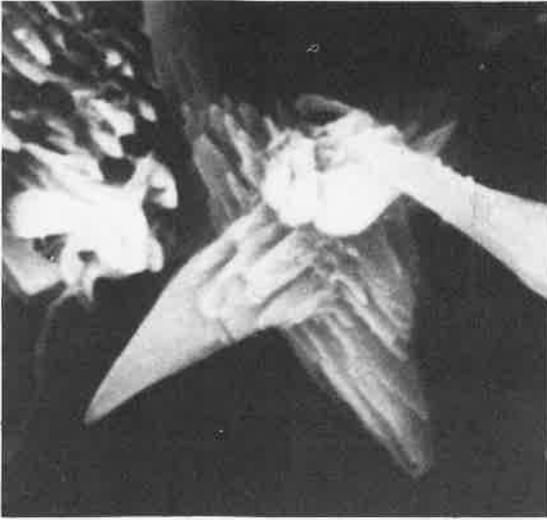


Figure 1. Assemblage mâclé en étoile de cristaux de calcite, *Mucilago spongiosa*.

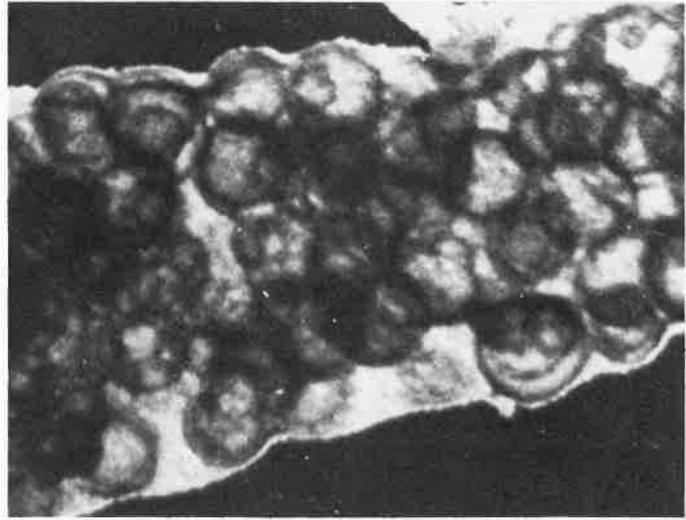


Figure 4. Sphérules creuses du capillitium des *Physaraceae*, ici : *Fuligo septica*. Ces sphérules sont empâtées dans une expansion du capillitium non minéralisée.



Figure 2. Assemblages mâclés en étoiles ou en oursins des mêmes.

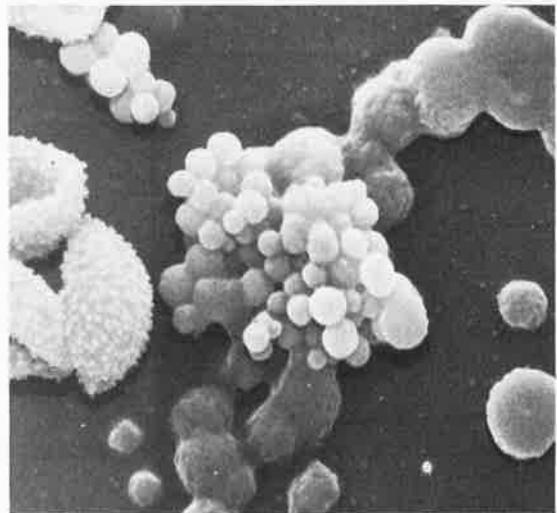
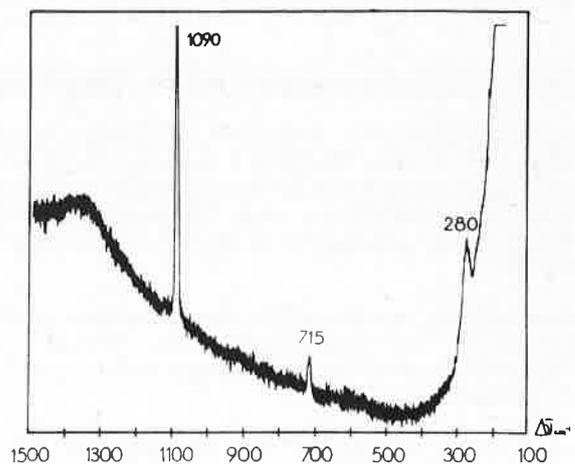
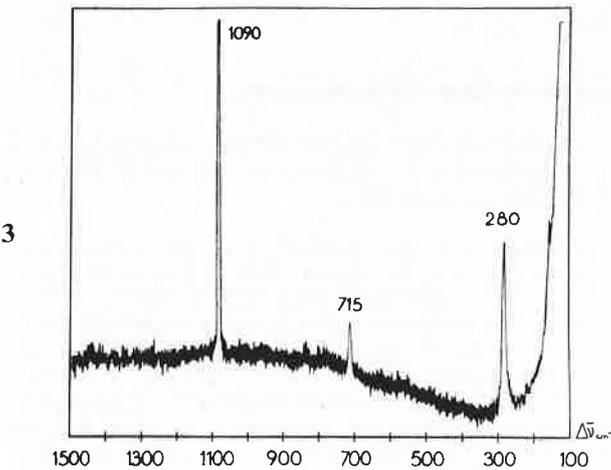


Figure 5. Spores, bactéries, symbiotes et sphérules des mêmes, examinée au microscope électronique à balayage. Les spores ornées sont à gauche de la figure, les bactéries de plusieurs tailles sont faiblement rugueuses et les sphérules sont presque lisses en amas au centre de la figure.



Figures 3 et 6. Spectres Raman obtenus sur cristaux de *Didymiaceae*(3) et *Physaraceae*(6). Les raies 1 090 et 715 cm^{-1} sont dues à CO_3^{--} et 280 cm^{-1} au réseau calcitique.

Analyse à la Mole

L'analyse à la Mole met en évidence, dans les deux cas, chez *Fuligo septica* comme chez *Mucilago spongiosa*, de la calcite repérée par les pics caractéristiques à 1 090, 715 et 280 cm^{-1} . Il ne fait plus pour nous aucun doute : c'est bien de la calcite qui constitue les inclusions minérales des *Physarales*. Le prétendu calcaire microgrenu, amorphe, des *Physaraceae* est en fait une sphérule creuse à paroi protéique ou protéo-glucidique incrustée de microcristaux de calcite, ces microcristaux étant orientés selon une structure d'ensemble sphérique négative.

Conclusion et bibliographie

L'analyse spectrographique Raman-laser, à l'aide de la Mole Jobin-Yvon, permet de mettre en évidence la nature calcitique des inclusions minéralisées des *Myxomycetes Physarales*, bien que la dimension des organites analysés soit de l'ordre de 1,6 μm .

Voies bibliographiques

En plus de la bibliographie générale sur la Mole éditée à l'occasion des premières journées d'étude sur les applications de la Mole, on consultera :

- Delaye M. et Merlin J.-Cl. : Introduction à la spectrométrie Raman ; Méthodes physiques en biologie, Roscoff, juin 1974, 1975.
- Locquin M. : Premiers essais de contraste de phases en microscopie électronique ; *Zeits. Wiss. Mikroskopie u. Mikr. Techn.*, 1953, **62**, (3) 220.
- Locquin M. : Observation d'objets épais en cytologie végétale au

Nous pouvons confirmer la présence de protéines et de glucides dans cette paroi car les sphérules donnent une réaction xartha-protéique positive, une réaction APS positive et une désamination oxydative-Schiff positive (Locquin, 1980).

On comprend maintenant pourquoi la biréfringence est si faible : les quelque 100 nm d'épaisseur ne sont pas constitués uniquement de calcite, mais de matière organique imprégnée de calcite, dans une proportion qu'il ne sera pas facile de déterminer.

microscope électronique ; A.F.A.S. : Actes du Congrès de Caen (1953).

- Locquin M. : Le contraste de phases et le contraste interchromatique nouvelles méthodes d'observation en microscopie électronique ; *C.R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 1713.
- Locquin M. : Les anisotropies biologiques et leurs méthodes d'étude ; *Bull. Micr. appl.*, 1956, **6** (2) 33.
- Locquin M. : Mycotaxia : Myxomycetes, Genera mundi, Paris, éd. aut. (1969).
- Locquin M. : De Taxia Fungorum, Vol. I A, Paris-Sens (1975).
- Locquin M. et Langeron M. : Manuel de Microscopie, Masson, Paris (1978).
- Locquin M. : Manuel de mycologie générale et structurale, Masson, Paris (à paraître en 1980).
- Martin G. W. et Alexopoulos A. C. J. : The Myxomycetes, Univ. Iowa Press, 1969.

Principes et exemples d'applications de la microsonde Raman dans le domaine biologique

par D. Dives*, J. M. Devynck**, G. Leroy**, D. Coustaut*** et Y. Moschetto**

(* U. 146 INSERM d'Écotoxicologie microbienne, Directeur H. Leclerc, C.E.R.T.I.A., 59650 Villeneuve d'Ascq, ** Centre de Technologie Biomédicale INSERM, 13-17, rue Camille Guérin, 59800 Lille et *** Laboratoire de biologie végétale, Faculté de Pharmacie, 3, rue du Professeur Laguesse, 59045 Lille Cedex)

Raman identification of intracellular particles of pesticides in ciliated protozoa.

Many ciliates have a very important endo-cytic activity. They absorb food and inert particles and they have the capacity to concentrate pollutant particles if they are sufficiently small. When observing inclusions with an optical microscope, we can ask the following questions :

- Are the observed inclusions a manifestation of added pesticide ?
- Is there a modification of the chemical or crystalline configuration in the vacuole of the ciliate ?

The Raman microprobe answers these two questions, without ambiguity and relatively rapidly, by comparison of the reference spectrum and the digestive vacuole spectrum.

The experiment was done with two pesticides : 4-4' dichlorodiphenyl and β endosulfan.

This method may be used for the study of any inclusion during the cell cycle.

I. Identification des constituants des parois végétales en fonction de leur différenciation.

On connaît l'importance industrielle et agricole de certains constituants de la paroi des cellules végétales telle la cellulose. Cependant de nombreuses lacunes subsistent dans nos connaissances : notamment l'identification rapide des principaux constituants (hémicellulose, callose, lignine) qui se déposent successivement dans le temps.

La callose des végétaux supérieurs (laminarine des algues brunes et la cellulose sont deux homopolymères de glucose qui ne diffèrent que par la liaison $\beta(1-4)$ qui caractérise la cellulose et $\beta(1-3)$ qui se trouve dans la laminarine.

Il nous a paru intéressant d'établir les spectres de substances

naturelles ou commercialisées (glucose, cellulose cristalline) et après extraction et purification des laminarines I et II afin d'utiliser ces spectres comme marqueur interne.

L'intérêt de l'emploi de cette méthode peut être compris dans l'exemple de la paroi d'un parenchyme âgé de moelle de sureau ; l'analyse du spectre obtenu à partir d'une simple coupe transversale est intéressante, non seulement par les précisions apportées sur les constituants classiques d'un tissu parenchymateux, mais surtout par la présence d'une autre substance caractérisée par une raie à 1 600 cm^{-1} et qui pourrait être de la lignine. Des expériences en cours permettent d'espérer une application de cette méthode physique en génétique appliquée (meilleure connaissance de gène S).

II. Identification de particules intracellulaires de pesticides dans des protozoaires ciliés par microsonde Raman

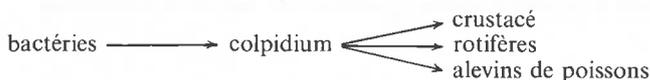
Beaucoup de protozoaires ciliés ont une grande activité endocytique (1, 2). Ils ingèrent à la fois des aliments et des particules inertes. Ils ont ainsi la faculté de concentrer des polluants insolubles si ceux-ci se trouvent à l'état de particules suffisamment petites pour être absorbées.

On peut se poser deux questions :

- Est-ce que les particules observées sont bien le pesticide additionné ?
- Y-a-t-il une modification de la structure chimique ou cristalline dans la vacuole digestive du cilié ?

C'est à ces deux questions que nous avons répondu en utilisant la microsonde Raman (3, 4, 5, 6).

Les cellules utilisées sont des *Colpidium campylum* (protozoaciliata-tetrachymenidae). Ce cilié fait partie de chaînes alimentaires du type detritivore.



Les expériences ont été conduites avec deux pesticides différents le dichloro-4,4' diphenyle (PCB) et β endosulfan.

Du point de vue pathologique, le PCB provoque un syndrome de dégénérescence hépatique, son accumulation dans les chaînes alimentaires marines a été mise en évidence, expliquant ainsi des intoxications chez les guillemots.

Nous avons utilisé deux méthodes :

- humide : une préparation est montée de manière classique entre lame et lamelle, la recherche est facile mais des courants dus à l'effet thermique local du laser peuvent être gênants ;
- sèche : pas de courant, mais de nombreuses cellules sont détruites.

Il a été possible d'obtenir les spectres intravacuolaires des pesticides avec l'une ou l'autre méthode.

La comparaison des spectres expérimentaux et des témoins montre leur parfaite similitude. Toutes les fréquences sont retrouvées (tableau I). On peut donc en conclure que les vacuoles contiennent le pesticide dans l'état où il a été absorbé.

Tableau I. Comparaison des spectres de l'endosulfan et du dichloro-4-4' diphenyle témoin et après inclusion intracellulaire. Intensité des raies : W, Weak ; VW, Very weak ; S, Strong ; V.S., Very strong ; M, Medium.

Endosulfan	Endosulfan dans <i>Colpidium</i>	Dichloro-4,4 diphenyle	Dichloro-4,4' diphenyle dans <i>Colpidium</i>
112 W	112	227 M	227
135 W	135	272 VW	272
145 M	145	307 M	307
160 M	160	372 W	372
167 M	167	420 W	420
182 M	182	540 W	540
332 W	332	628 M	628
375 W	375	770 S	770
407 S	407	1 017 W	1 017
437 W	437	1 098 W	1 098
480 W	480	1 185 W	1 185
692 W	692	1 285 S	1 285

Nous pensons que la spectrométrie Raman peut être une méthode très intéressante pour l'étude des changements de structures chimiques pouvant intervenir dans des inclusions intracellulaires durant le cycle d'une cellule.

Bibliographie

(1) D. Dives, F. Erb et H. Leclerc, Toxicité et bioaccumulation d'isomères de polychlorobiphényle par le protozoaire cilié *Colpidium campylum*, *Europ. J. Toxicol.*, 1976, 9 (2), 105.
 (2) D. Dives and L. Rasmussen, Growth studies on *Colpidium campylum* under axenic conditions, *J. Protozool.*, 1978, 25 (3-1), 42.
 (3) Y. Moschetto, G. Fleury et M. Delhay, Aspect prospectif de l'application de la spectrométrie Raman à la détection d'éléments figurés biologiques, III^e Colloque de Pont-à-Mousson, 1975.

(4) P. Dhamelincourt, Laser molecular microprobe, *Lasers Chemistry* (1977).
 (5) P. Dhamelincourt, Principe and realisation of an optical microscope using Raman effect, *Microscopic Acta*, May 1977.
 (6) P. Dhamelincourt, Étude et réalisation d'une microsonde moléculaire à effet Raman, Thèse, Lille, 1979.

La microsonde Mole et l'analyse des calculs urinaires. Perspectives et réalités

par M. Daudon *, H. Jaeschke-Boyer **, M. F. Protat * et R. J. Reveillaud *

(* Laboratoire CRISTAL, Service de médecine 2, Centre Hospitalier, 92211 Saint-Cloud et ** Laboratoire d'applications de la Mole, Instruments S.A., Division Jobin-Yvon, 16, rue du Canal, 91160 Longjumeau)

Molecular microprobe and analysis of kidney stones : perspectives and realities.

Renal lithiasis affects several millions of people worldwide, children and adults alike; with considerable variables in the relative frequency of the disease depending upon the countries under consideration. The causes of this disease are various, and they have been traced to dietary habits, anatomic or metabolic anomalies, some neurological or infectious problems, and even to the application of some therapeutics.

A precise analysis of the calculi with appropriate methods is an obligatory step in order to identify the pathogenic mechanism. One of

the techniques which is most adapted to this routine analysis is infrared spectrophotometry, which permits differentiation of most of the chemical and mineral species. But, in spite of the range of etiologies and the quality of the investigation techniques used up to now, the cause of almost one lithiasis out of two is not discovered.

In order to have a better approach of the fine organization of the calculi, it is necessary to probe on a smaller scale. In this field, the Mole microprobe constitutes a first quality technique which opens new

avenues to the study of lithiasis. Its application permits for the first time recording the Raman spectra of various molecules which constitute the stones, and also reveals the particular problems that the study of such biologic samples generates.

Here the Mole proved its effectiveness in the lithiasis analysis by permitting, in particular, characterization of substances which had not

been detected by other investigation methods because of their small concentration in the sample. The possibility to analyze particles or crystals as small as 1 or 2 microns permits consideration of using the molecular microprobe for the study of urinary sediments, in order to determine their composition and, possibly, to isolate one or more constituents whose presence or, on the other hand, absence would promote lithogenesis.

La maladie lithiasique est en augmentation dans la plupart des pays occidentaux. Ses causes sont multiples; elles peuvent être liées à des désordres métaboliques, des malformations de l'arbre urinaire, ou encore à des problèmes de malnutrition. En ajoutant les lithiasis d'ordre conjoncturel dont l'apparition peut être due à des problèmes neurologiques, infectieux ou thérapeutiques, il reste encore près d'une lithiasis sur deux d'étiologie inconnue.

Dans tous les cas, l'analyse des calculs par des méthodes suffisamment précises est une étape importante de l'enquête

étiologique (1) : la microsonde Mole (2) peut contribuer efficacement à cette étude.

Par sa conception même, elle allie les avantages de la microscopie optique à ceux de la spectroscopie Raman; elle offre ainsi la possibilité de déterminer la composition de cristaux aussi petits que 1 à 2 microns de côté et théoriquement de localiser ces cristaux au sein du calcul sous réserve d'opérer sur des fragments ou des sections (de calculs) bien définis. Tous les spectres ont été obtenus avec une Mole équipée d'un laser à Argon en utilisant la raie verte à 514,5 nm.

1. Organisation des calculs

Parmi les diverses théories émises pour expliquer la lithogénèse et l'organisation des calculs, celle de la matrice de nucléation intéresse directement la microsonde Mole; elle repose sur l'existence dans les urines d'un composé qui servirait de nucléus initial, voire d'architecture à la cristallisation. Plusieurs molécules ont été impliquées sans que des preuves suffisantes aient été réunies en faveur de l'une ou de l'autre.

Certaines protéines ont été évoquées dans le rôle de matrice de nucléation (3, 4), mais leur caractère pathologique est en fait difficile à démontrer. Cependant la microdissection des calculs nous a permis

de constater fréquemment une teneur plus élevée en protéines dans les zones les plus compactes de la structure; d'autre part, des microsphérules protéiques d'environ 100 microns de diamètre, entourées de cristaux, ont été isolées de l'intérieur de calculs oxaliques. La nature et le rôle primaire ou secondaire de ces protéines sont encore inconnus. La microsonde moléculaire ne nous a pas permis d'étudier de tels échantillons qui se sont révélés non seulement très fluorescents mais encore thermosensibles et rapidement détruits par l'échauffement au point d'impact du rayon laser.

2. Constituants des calculs

a) L'oxalate de calcium

Présent sous deux formes cristallines distinctes, il est le composant le plus fréquent. La forme monohydratée ou whewellite peut exister seule ou associée à la forme dihydratée (weddellite) mais dans ce cas elle est généralement plus profonde dans la structure du calcul.

Les essais conduits avec la microsonde moléculaire ont permis de différencier très facilement les deux formes cristallines grâce à la sélection optique des cristaux sous le microscope et à la finesse des raies des spectres Raman. Ainsi, les raies situées à 1476 cm^{-1} et 1462 cm^{-1} suffisent à caractériser la weddellite et la whewellite respectivement (figures 1 et 2).

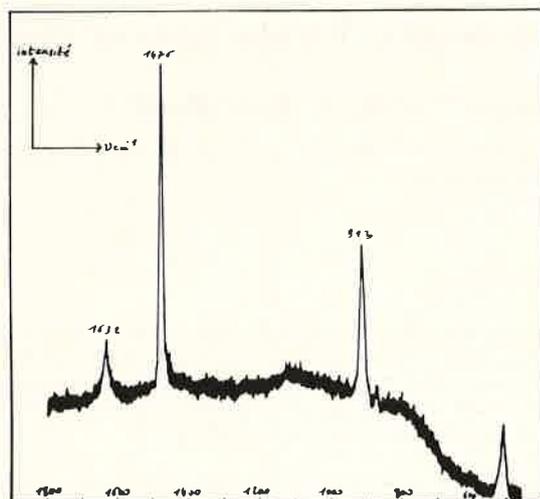


Figure 1.

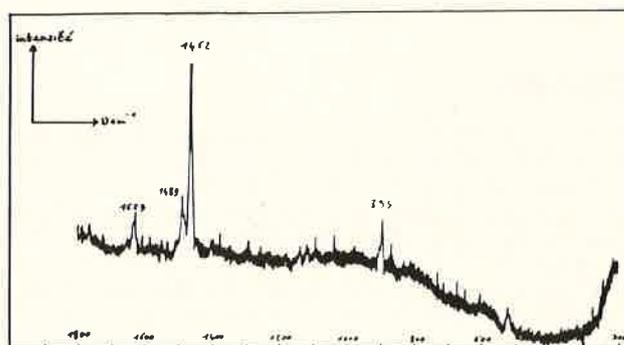


Figure 2.

b) Les phosphates

Retrouvés sous différentes formes dans les calculs, ils peuvent être calciques ou magnésiens. Les dérivés calciques sont essentiellement constitués par les apatites. La brushite ou hydrogénophosphate de calcium dihydraté est plus rarement observée, mais son rôle en tant que nucléateur des calculs oxaliques a été suggéré par une équipe américaine (5, 6). Cette hypothèse controversée n'a pas reçu de confirmation expérimentale pour le moment. Là aussi, on peut espérer que la microsonde permettra, dans un proche avenir, de réunir des données suffisamment précises pour étayer ou au contraire infirmer cette théorie. La reconnaissance de la brushite est en effet très facile par sa raie phosphate à 986 cm^{-1} . Il faudra préalablement résoudre les problèmes posés par l'analyse d'une section entière de calcul, un polissage de celle-ci s'avérant très certainement utile sinon indispensable. La fluorescence d'un tel échantillon biologique est actuellement très difficile à surmonter. L'irradiation doit être longue (supérieure à 12 heures) pour réduire cette fluorescence, ce qui

constitue un handicap non négligeable au niveau du temps et du coût de l'analyse.

Les apatites sont aisément identifiables en Raman grâce à la vibration ν_1 de l'ion phosphate aux environs de 960 cm^{-1} (figure 3). L'oscillation de cette raie entre 963 et 959 cm^{-1} selon les échantillons mérite une étude plus approfondie.

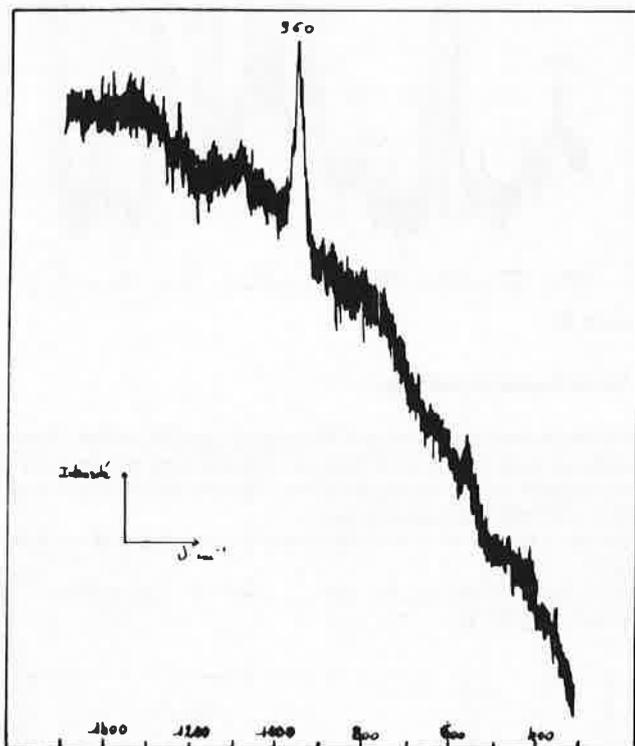


Figure 3.

La struvite et la newbéryte sont les deux représentants principaux des phosphates magnésiens.

La première est un phosphate ammoniomagnésien hexahydraté; sa formation témoigne d'une alcalinisation du milieu urinaire sous l'action de bactéries uréasiques essentiellement du genre *Protéus*. La raie phosphate de la struvite se situe à 944 cm^{-1} , ce qui la distingue aisément des autres phosphates rencontrés dans les calculs.

Le second phosphate magnésien est la newbéryte ou hydrogénophosphate de magnésium trihydraté. Sa parenté structurale avec la brushite est grande comme en témoigne d'ailleurs la position de sa vibration de valence symétrique à 983 cm^{-1} .

c) Les purines

Elles comportent principalement l'acide urique sous deux formes cristallines (anhydre et dihydrate), l'urate acide d'ammonium et l'urate acide de sodium.

La distinction entre acide urique anhydre et dihydraté semble, à l'heure actuelle, très difficile par la Mole à cause de l'échauffement relativement important de l'échantillon entraînant rapidement une déshydratation complète de la forme hydratée. Nous n'avons donc pu obtenir jusqu'à présent que le spectre de l'acide urique anhydre (figure 4).

En tant que molécules organiques, les oxypurines donnent de nombreuses vibrations en spectroscopie Raman.

S'il est très difficile de reconnaître l'acide de ses sels, les mélanges de ces derniers peuvent être plus difficiles à analyser. Il existe cependant des décalages suffisants dans la position de quelques raies principales ou secondaires pour permettre une différenciation, d'autant plus que

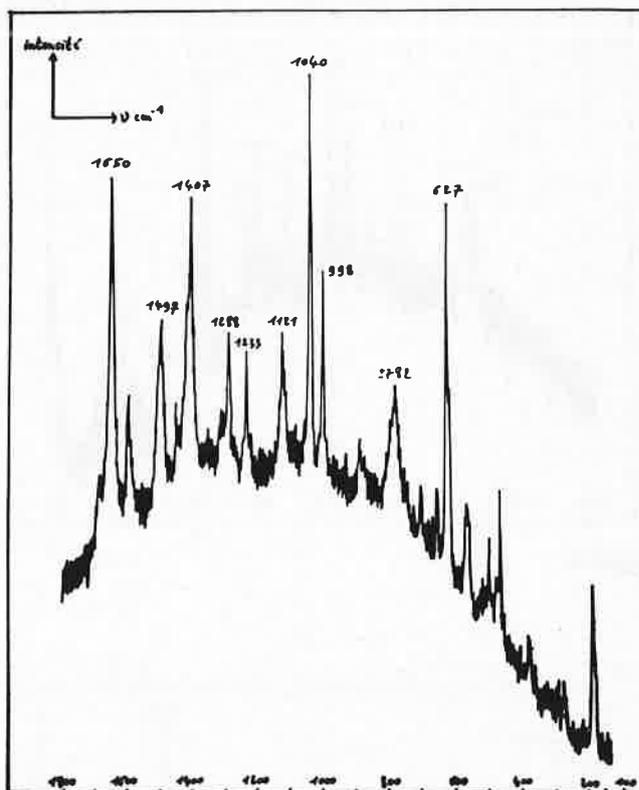


Figure 4.

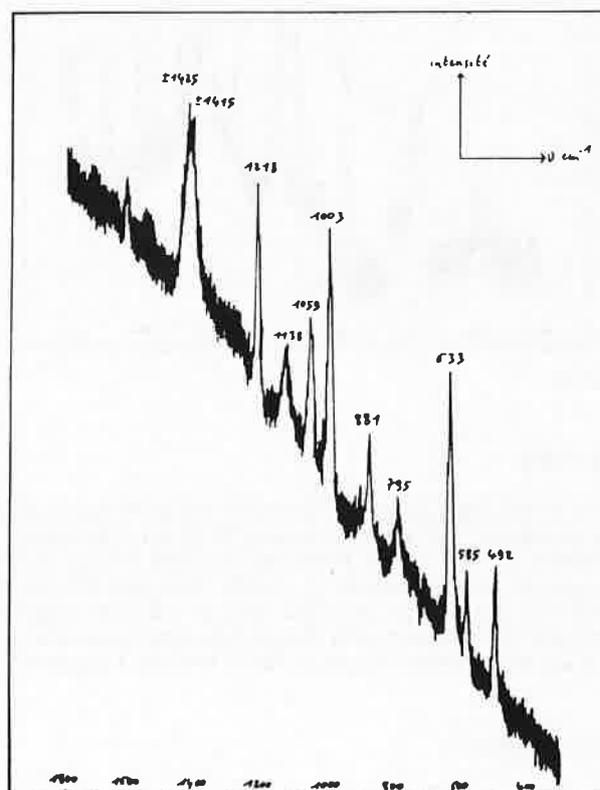


Figure 5.

la microsonde permet d'isoler des cristaux purs de chaque composé. Il est ainsi possible de distinguer avec la sonde moléculaire les sels monoammonique (figure 5), monosodique (figure 6) et monopotassique (figure 7) de l'acide urique.

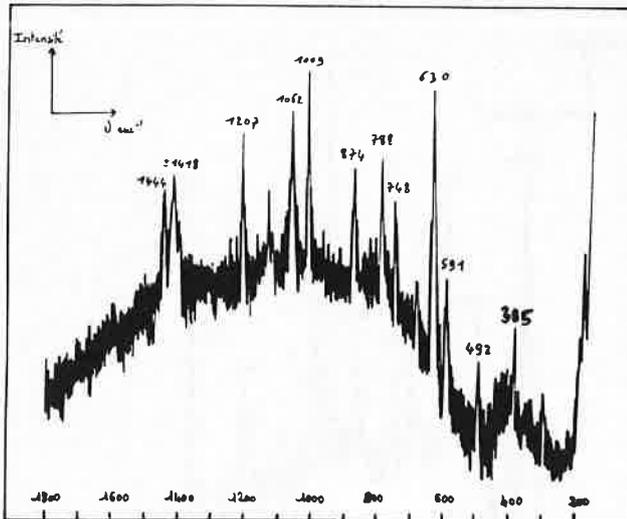


Figure 6.

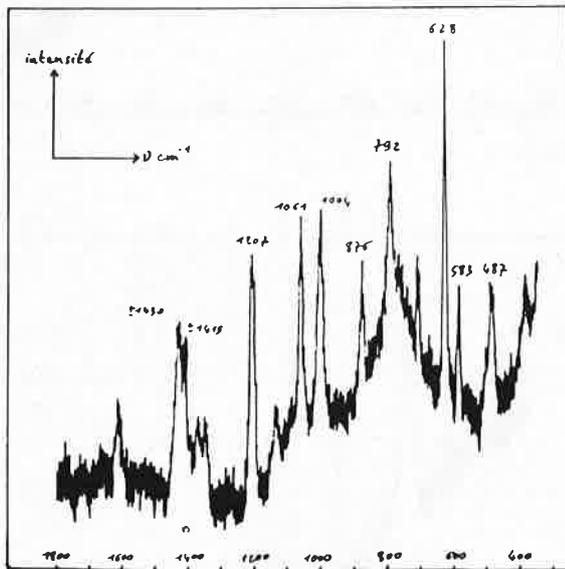


Figure 7.

d) La cystine

On la rencontre dans 2 % des lithiases ; elle résulte d'une incapacité rénale à réabsorber certains aminoacides filtrés par le glomérule. La cystine étant le moins soluble d'entre eux cristallise dans les urines et peut conduire à la formation de calculs. Son identification par spectroscopie Raman ne présente aucune difficulté grâce aux nombreuses raies obtenues sur le spectre, certaines d'entre elles étant particulièrement intenses comme la raie à 499 cm^{-1} (figure 8).

3. Les urines

Une autre approche possible de la maladie lithiasique est l'étude du sédiment urinaire en quête d'une différence entre les urines des malades et celles des sujets normaux. On sait déjà que les urines de sujets lithiasiques exercent une moindre action inhibitrice que les urines normales sur la cristallisation de milieux artificiels. Cela traduit la présence ou l'absence de corps capables d'empêcher ou au contraire de favoriser la croissance ou l'agrégation des cristaux urinaires. Parmi les molécules susceptibles d'une telle intervention,

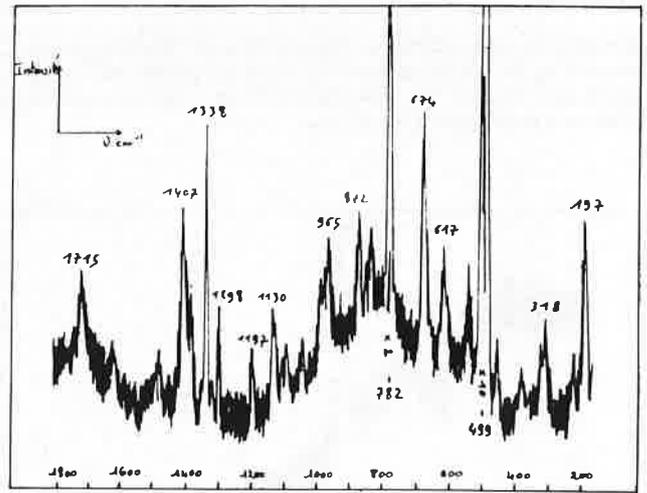


Figure 8.

e) Le carbonate de calcium

Parmi les autres corps susceptibles de participer à la composition des calculs, on peut citer le carbonate de calcium dont les deux variétés allotropiques, calcite et aragonite, ont été mises en évidence dans les lithiases biliaires ou pancréatiques. Seule, la calcite a été retrouvée dans les calculs urinaires jusqu'à présent. Elle est caractérisée par ses raies à $1\ 086\text{ cm}^{-1}$ et surtout 713 et 282 cm^{-1} (figure 9).

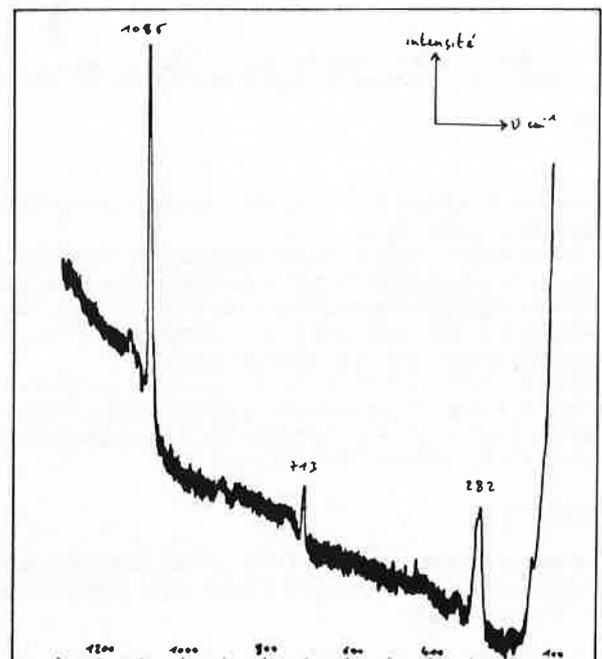


Figure 9.

l'urate de sodium a été récemment accusé de favoriser la cristallisation et la croissance de l'oxalate de calcium par formation d'un gel qui adsorberait des mucopolysaccharides acides considérés comme inhibiteurs de la cristallisation oxalique (7).

Il sera certainement intéressant d'analyser par la Mole soit le sédiment urinaire obtenu par filtration sur membrane puis séchage, soit le culot de centrifugation humide dans la mesure où l'approche

technologique le permettra. De même, la microsonde moléculaire devrait permettre d'étudier les agrégats cristallins observés dans les urines lithogènes et pratiquement absents des urines normales, de déterminer la composition des cristaux et particules microscopiques présentes dans les divers échantillons; tout cela devrait contribuer à une meilleure connaissance des sédiments urinaires et ouvrir sur une

différenciation efficace des urines normales et pathologiques. D'importantes applications médicales pourraient en découler comme par exemple un dépistage précoce des sujets potentiellement lithiasiques ou encore l'instauration de traitements protecteurs adaptés à chaque situation.

Bibliographie

- (1) M. Daudon, M. F. Protat et R. J. Reveillaud., Analyse des calculs par spectrophotométrie infrarouge. Avantages et limites de la méthode, *Ann. Biol. Clin.*, 1978, **36**, 475.
- (2) M. Delhay et P. Dhamelincourt., Raman microprobe and microscope with laser excitation, *J. Raman Spectrosc.*, 1975, **3**, 33.
- (3) W. H. Boyce, Organic matrix of human urinary concretions, *Am. J. Med.*, 1968, **45**, 673.
- (4) R. S. Malek et W. H. Boyce, Intranephronic calculosis: its significance and relationship to matrix in nephrolithiasis, *J. Urol.*, 1973, **109**, 551.

- (5) C. Y. C. Pak, Physicochemical basis for the formation of renal stones of calcium phosphate origin: calculation of the degree of saturation of the urine with respect to brushite, *J. Clin. Invest.*, 1969, **48**, 1914.
- (6) E. L. Prien Jr., Calcium oxalate renal stones, *Am. Rev. Med.*, 1975, **26**, 173.
- (7) C. Y. C. Pak, O. Waters, L. Arnold, K. Holt, C. Cox et D. Barilla, Mechanism for calcium nephrolithiasis among patients with hyperuricosuria: supersaturation of urine with respect to monosodium urate, *J. Clin. Invest.*, 1977, **59**, 426.

Analysis of archaean microfossils by the laser molecular microprobe

H. D. Pflug *, H. Jaeschke-Boyer ** and E. L. Sattler ***,

(* Geologisch-Paläontologisches Institut, Giessen, Germany, ** Laboratoire d'application Jobin-Yvon, Longjumeau, France et *** Strahlenzentrum der Universität Giessen, Germany)

Analyse de microfossiles archéens par la microsonde moléculaire à laser

La preuve de l'existence de microfossiles dans des roches archéennes est basée sur trois critères principaux. L'inclusion découverte doit évidemment montrer des structures d'organisme. Ensuite, il est nécessaire de s'assurer que cette inclusion est un composant primaire de la roche et non une contamination des temps ultérieurs. Cela limite l'étude aux lames fines ou polies de la roche qui montrent les inclusions découvertes dans leur position originale à l'intérieur de la matrice minérale. Troisièmement, il faut prouver que l'inclusion est une substance organique qui peut être ainsi différenciée des cristallites et des pseudofossiles inorganiques semblables. Dans la pratique, cette preuve devient un problème. La plupart des techniques d'analyse classiques nécessitent le broyage et le lessivage des échantillons de la roche. Les résultats obtenus sont représentatifs du bitume de la roche entière mais non spécifiques des microfossiles inclus.

L'analyse non destructive et individuelle des microfossiles dans la roche

est devenue possible avec la microsonde moléculaire Mole. Des microfossiles trouvés dans le Swartkoppie chert (Afrique du Sud, 3 400 millions d'années) et dans la Isua quartzite (SO Groenland, environ 3 800 millions d'années) ont été analysés ainsi. Des lames minces, non montées, de la roche ont été utilisées pour cette technique. Nos études montrent que les inclusions découvertes sur les roches archéennes renferment une variété de composés organiques qui sont manifestement d'origine biologique. Ils sont présents dans une forme fossilisée qui est en accord avec la forme métamorphique de la roche environnante.

Les résultats combinés des analyses morphologiques et chimiques montrent que des témoins de la vie sont présents dans les plus vieux sédiments connus sur terre. Ainsi, la vie doit remonter à beaucoup plus que 3 800 millions d'années.

1. Problem

Proof of microfossils in archaean rocks is mainly based on three criteria. The find must, of course, show organismic structures. Secondly, it must be made sure that the find is a primary constituent of the rock and not a contaminant of later times. This restricts the study to thin or cut sections of the rocks exhibiting the finds in their original position within the mineral matrix.

Thirdly, it must be proved that the find consists of organic substance, and is thus distinguished from crystallites and similar inorganic pseudofossils. In practice, this proof becomes a problem. Most of the conventional analytical techniques require powdering and leaching of the rock samples. Consequently the results obtained are representative for the whole-rock bitumen but not specifically for the enclosed microfossils.

Individual and non-destructive analysis of microfossils in rocks has proved possible by combined application of the electron microprobe

analyser, the X-ray microscope and the heating microscope. The results help decide whether a find consists of fossil organic substance or not, however, they give no information on the molecular species present in the microfossil body. The molecular microprobe Mole seems to fill that gap.

2. Occurrences

The discoveries described stem from two different localities of different ages. The microfossil *Ramsaysphaera* (Plate 1) occurs in the Swartkoppie chert of the Swaziland system in the Barberton mountain land (South Africa). According to the available radiometric data, the age of the chert is probably close to 3 400 million years (2). A still older fossil called *Isuasphaera* (Plate 2) has recently been detected in cherty layers of a quartzite, which are part of the Isua series in SW-Groenland, about 150 km north-east of Godthaab (8). The known radiometric data indicate an age of about 3 800 million years for the rock sequence. These sediments are the oldest known on earth.

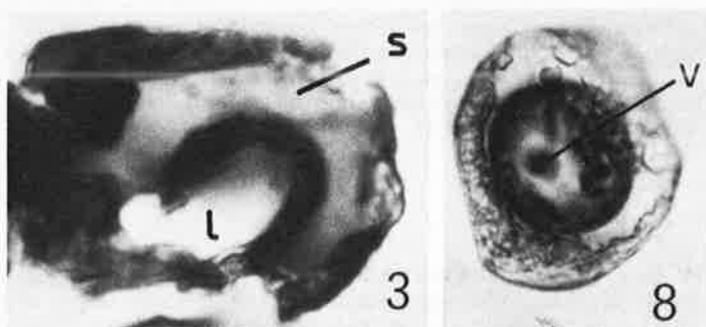


Plate 1.

Plate 2.

Plate 1. The microfossil *Ramsaysphaera*

Plate 2. *Isuasphaera isua Pflug* from Isua quartzite SW-Greenland

Our observations were made from thin and cut sections which show the finds in their primary positions within the rock matrix. The material used is compact and unweathered. No maceration, etching, impregnation, or other methods which might produce artifacts were applied.

Analysis of whole rock samples showed that both occurrences the Swartkoppie chert as well as the Isua quartzite contain hydrocarbons (9). Analysis of the carbon isotopes yielded indications that the organic material present in both these rocks is at least partly derived from organisms. (12).

3. Results

3.1. Raman spectra of *Isuasphaera* (Isua quartzite, Greenland)

Two different types of spectra were obtained. The one (curves *b* to *f*, Plate 3) is typical for the dark brownish substance composing cell wall and cell filling, the other one (Plate 4) for the so called « gas vacuole ». This is a spherical vesicle characterized by a low light refraction and a bright yellowish colour. Usually, the vesicle is wrapped in the cell lumen, but a few of them were found isolated as inclusions in quartz grains.

Most of the spectra obtained from cell walls and fillings are found to coincide with those of asphaltites (compare curves *a* to *d*, Plate 3). Several spectra vary from this type by developing a stronger intensity at $1\ 360\ \text{cm}^{-1}$ (curves *e* and *f*, Plate 3). Such patterns are known from amorphous carbon produced by charring of plant material.

Characteristic spectra were obtained from two cell vacuoles (Plate 4). In these Raman spectra, we find the typical lines of organic functional groups. A stretching vibration of the carbonyl group $\text{C}=\text{O}$ appears at $1\ 745\ \text{cm}^{-1}$. This high wave number corresponds to

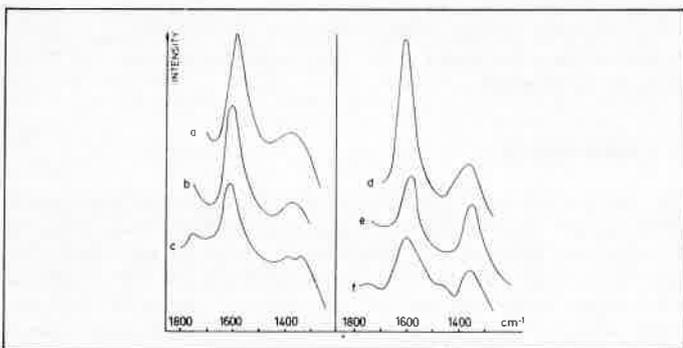


Plate 3.

Curve *a* : Raman spectrum from resinitic asphaltite.

Curves *b* to *f* : Raman spectra obtained from the cell material of *Isuasphaera*

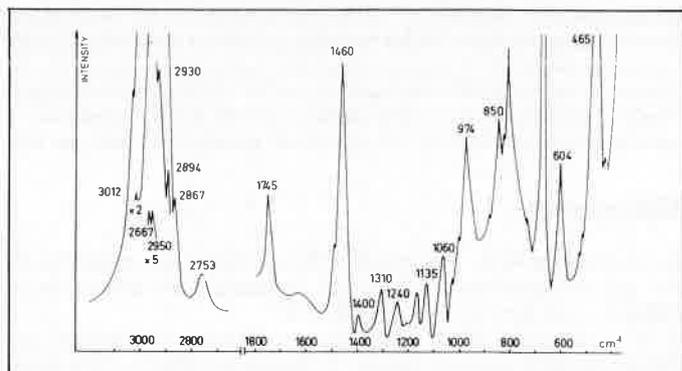


Plate 4. Raman spectrum obtained from the cell vacuole of *Isuasphaera*

that of an ester carbonyl. An intense line at $1\ 460\ \text{cm}^{-1}$ shows that a great amount of aliphatic hydrocarbons is present. The line corresponds to the deformation vibration of CH_3 and CH_2 groups. The same groups are responsible for the broad, intense signal at about $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$. It is a region in which the $\text{C}-\text{H}$ stretching vibrations appear. The highest peak is a doublet at $2\ 950$ and $2\ 967\ \text{cm}^{-1}$; this high position is typical for $\text{C}-\text{H}$ vibrations in an electronegative environment corresponding to that of an ester function. Between $1\ 460$ and $1\ 745\ \text{cm}^{-1}$, no significant lines for $\text{C}=\text{C}$ double bonds are found.

3.2. Raman spectra of *Ramsaysphaera* (Swartkoppie chert, South-Africa)

The spectra obtained proved to be well reproducible. They all are similar in their principal features. The examination indicates that cell and sheath consist of organic material of a certain composition (Plate 5).

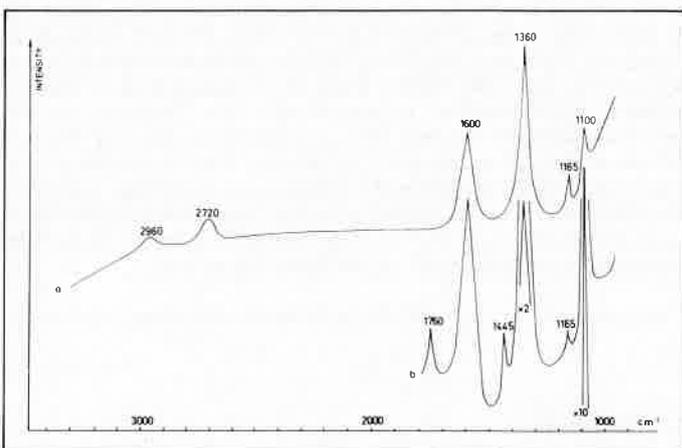


Plate 5. Raman spectra obtained from the cell material of *Ramsaysphaera*

Curve *a* : from cell, Curve *b* : from sheath

Raman lines appear at $1\ 360$, $1\ 600$, $2\ 720$, $2\ 960\ \text{cm}^{-1}$ within the organic range of the spectrum (curve *a* on plate 5). Additional lines might be present in the range below $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$, but this is not certain, since diffusion effects of the quartz matrix and other minerals disturb this part of the diagram. The strong line at $1\ 360\ \text{cm}^{-1}$ may be attributed to a symmetric $\text{N}-\text{O}$ vibration of the NO_2 group, the weaker line at $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ is characteristic of aromatic double bonds $\text{C}=\text{C}$.

The first overtone of the $1\ 360\ \text{cm}^{-1}$ line is observed at $2\ 720\ \text{cm}^{-1}$. The spectrum has the features of a resonant Raman spectrum. It is very often obtained with this type of product in which a large

delocalisation of π electrons is possible. In this case, the small intensity of the peak at 2960 cm^{-1} is also due to this effect, if it is attributable to C—H stretching vibrations.

Curve *b* on plate 5 shows the typical spectrum of the cell sheath. Dolomite is indicated by the lines at $1100, 725$ and 300 cm^{-1} . It can be concluded from the petrological studies that this dolomite is an alteration product derived from calcite. The calcite matter was apparently formed in a syndimentary stage and became dolomitized subsequently, perhaps through diagenetic processes.

4. Conclusions

It must be regarded in the chemical interpretations that Ramsaysphaera (Plate 5) represent decomposed and fossilized remains of cell materials. Probably proteins, lipids, and carbohydrates were the main starting compounds involved in the post-mortem reactions. Recent studies show that upon death of cell, phenols, quinones, amino acids, and peptides are liberated which condense to form complex polymers of various molecular size (10). It is conceivable that mucopolymers are incorporated in the processes. Glucosamine also condenses with *p*-benzoquinone and may, therefore, act as the point of attachment of carbohydrates to the polymers. Phenols of the resorcinol type are characteristic substances that are formed by microbial fungi. Oscellinic acid is produced through their acetate metabolism. T.G. Felbeck (6) suggested that the central resistant core to which polymers and amino acids are bound is a polymer of four pyrene units linked together by methylene bridges at the 2,6-positions. Sulphur can be incorporated into the protobitumen by condensation reaction between thiols and quinones, aldehydes or sugars. The reaction products are relatively resistant against chemical and microbial attack and account for the high stability of the rock organic matter (G. Anderson, 1).

Probably the impregnating silica was additionally involved in the chemical reactions. Estermann et al. (5) found protein-silica complexes to be much more resistant against decomposition than protein-clay complexes. Leo and Barghoorn (7) suggested that penetrating silicic acid may interact with the cell carbohydrates through hydrogen bonding. The esters detected in the gas vacuole of *Isuasphaera* (Plate 4) are probably remains of metabolic products. The yeast cell contains large fat globules which commonly make up 30 to 40 % of the dry weight of the organism and reach 50 to 60 % in some genera. Additionally, copious amounts of lipids are stored in the extracellular cell sheath. Among the saponifiable lipids are fatty acids, the triglycerides, and other fatty acid esters, phospholipids and glycolipids. The unsaponifiable lipid materials are long-chained hydrocarbons and alcohols, phloroglucinal derivatives polynuclear quinones, terpenoids, and sterols (3). Many of the alcohols and sterols are bound with fatty acids to form esters. Compounds of the lipid fraction are relatively resistant to decomposition and can, under proper conditions, apparently last for long periods at time. Lipids are believed to be a main source material for the petroleum hydrocarbons.

It must be taken into account with the interpretation of the Raman spectra that the analysed rocks have suffered metamorphism, the Isua quartzite more, the Swartkoppie chert less. Consequently, the organic substances present in the rocks must have been subjected to intense alterations.

Our results obtained from the Mole analysis generally coincide with these findings. The compounds detected in the *Ramsaysphaera* cells (curve *a*, Plate 5) can be interpreted as products of an advanced bituminization resulting in condensed aromatic clusters. Apparently, the *Isuasphaera* material is partly in a charred condition, partly close to a final stage of graphitization (Plate 3).

However there are samples in our collections the metamorphic rank of which is considerably below average. Apparently, the geologic heat flows have not reached all regions of the rock formations with the same intensity.

Bibliography

- (1) G. Anderson, Sulfur in soil organic substances. In: J. E. Gieseking (Edit.): Soil Components 1, 333. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1975).
- (2) C. R. Anhaeusser, The evolution of the early precambrian crust of Southern Africa., *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* 1978, A 273, 359.
- (3) O. C. Braids and R. H. Miller, Fats, waxes and resins in soil. In: J. E. Gieseking (Edit.): Soil Components 1, 343, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1975).
- (4) P. R. Carey, Resonance Raman spectra of biological materials: Approaches to interpretation. Internat. Conf. Raman Spectrosc., Bangalore/India, 1978, 1, 105.
- (5) E. F. Estermann, G. H. Peterson and A. D. Mac Laren, Digestion of clay-protein, lignin-protein and silica-protein complexes by enzymes and bacteria, *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 1959, 23, 31.
- (6) T. G. Felbeck, Studies on the high pressure hydrogenolysis of organic matter from a muck soil, *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, 1965, 29, 48.
- (7) R. F. Leo and E. S. Barghoorn, Silification of wood., *Bot. Mus. Leaflet. Harvard University*, 1976, 25, 1.
- (8) S. Moorbath, R. K. O'Nions and R. J. Pankhurst, The evolution of early precambrian crystal rocks at Isua, West Greenland, Geochemical and isotopic evidence. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1975, 27, 229.
- (9) B. Nagy, Organic chemistry of the young Earth. *Naturwiss.* 1975, 63, 499.
- (10) J. W. Parsons and J. Tinsley, Nitrogenous substances. In: J. E. Gieseking (Edit.): Soil Components 1, 263, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1975).
- (11) H. D. Pflug, Yeast-like microfossils detected in oldest sediments of the earth. *Naturwiss.* 1978, 65, (12), 611.
- (12) M. P. Schidlowski, W. U. Appel, R. Eichmann and C. E. Junge, Carbon isotope geochemistry of the 3.7×10^9 yr old Isua sediments, West Greenland: implications for the archaean carbon and oxygen cycles, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1979, 43, (2), 189.

Analyse d'inclusions fluides à la microsonde Mole à effet Raman

par P. Dhamelincourt *, J. M. Beny **, J. C. Dubessy ** et B. Poty **

(* CNRS, Université des Sciences et Techniques de Lille, U.E.R. de Chimie, Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman, 59650 Villeneuve d'Ascq et ** Centre de recherches sur la géologie de l'uranium, B. P. 23, 54500 Vandœuvre, France]

Analysis of fluid inclusions with the Raman microprobe Mole

Nine fluid inclusions have been analyzed non-destructively by spectroscopy with the Mole microprobe and simultaneously by microthermometry.

The effort was principally directed on the gaseous phase in four inclusions rich in hydrocarbons (Remuzat, Drome; Lastourville, Gabon; Vermutfluh, Berne and Val d'Illez, Valais) and in two

inclusions rich in CO₂ (Bournac, Massif Central and Camperio, Tessin). Quantitative analyses for CH₄, C₂H₆, C₃H₈, CO₂, N₂ and H₂S were obtained. An isotopic analysis (¹³C) of CO₂ from Camperio has been attempted.

The solid phases of small size contained in three fluid inclusions were determined: calcite in Bitsch quartz (Valais), nahcolite in Bancroft quartz (Ontario), and hematite in a dolomite from Rabbit Lake (Saskatchewan). The sensitivity of the instrument and its limits for mineralogical purposes are discussed.

Neuf inclusions fluides ont été analysées de manière non destructive à la fois par microthermométrie et par spectroscopie Raman à l'aide de la microsonde Mole.

L'effort a porté principalement sur la phase gazeuse dans quatre inclusions riches en hydrocarbures (Remuzat, Drôme; Lastourville, Gabon; Vermutfluh, Berne et Val d'Illicz, Valais) et dans deux inclusions riches en CO₂ (Bournac, Massif Central et Camperio, Tessin). Des analyses quantitatives pour CH₄, C₂H₆, C₃H₈, CO₂, N₂ et H₂S sont données. L'analyse isotopique (¹³C) du CO₂ de Camperio a été tentée.

Les phases solides de petite taille contenues dans trois inclusions fluides ont été déterminées: calcite dans un quartz de Bitsch (Valais), nahcolite dans un quartz de Bancroft (Ontario) et hématite dans une dolomite de Rabbit Lake (Saskatchewan). La sensibilité de l'appareil et les limites de son utilisation en minéralogie sont discutées.

L'article complet a été publié dans le *Bulletin de Minéralogie*, 1979, **102**, (n° 5/6), 600.

Applications de la microsonde moléculaire à laser Mole en micropaléontologie : étude du test des foraminifères

par M.-T. Venec-Peyre * et H. Jaeschke-Boyer **

(* Institut de Paléontologie, Muséum National d'Histoire Naturelle, L.A. n° 12 C.N.R.S., E.P.H.E., 8, rue Buffon, Paris 75005 et
** Laboratoire d'applications, ISA Jobin-Yvon, 16, rue du Canal, Longjumeau, France)

Applications of the microprobe Mole in the study of foraminifera

Foraminifera are unicellular animals whose protoplasm is protected by a shell usually mineral in nature. The size of individual specimens varies from a few hundred microns to a few millimeters, and the thickness of the shell rarely exceeds several tens of microns. Those dimensions make it difficult to study these organisms, requiring the use of advanced technology. Because of its performance, the laser molecular microprobe, Mole has found an application in micropaleontology. Its powers of resolution and the possibility of quick, in situ, analysis have enabled the mineralogical characterization of the different layers contained in the shells of two species, one « calcitic » the other « aragonitic », thereby raising some doubt concerning the mineralogical nature of these two species. The use of the Mole has also allowed the solution of a problem concerning the classification of Foraminifera by

revealing the calcitic nature of one species attributed to an aragonitic family; for this type of study the method has proved invaluable because it does not destroy the sample, which is very important, if not indispensable, when rare or reference specimens are being examined. The examination of the sample requires neither the use of a vacuum nor special preparation of the specimen thereby avoiding a tedious, detailed job when such small and fragile organisms are to be handled. Knowing that the present number of species of Foraminifera both living and fossilised is over 21,000, that have been in existence since the Primary era and that the shell is susceptible to modification during diagenesis through geological periods, one can easily imagine the interest generated in the use of the Mole in micropaleontology.

En raison de ses performances la microsonde moléculaire à laser Mole s'est révélée un outil précieux adapté à l'étude du test des Foraminifères. Avant de donner les principaux résultats obtenus, il me semble judicieux de présenter ce groupe zoologique et de donner quelques renseignements qui aideront à la compréhension de l'exposé.

Les Foraminifères sont des organismes unicellulaires dont le protoplasme est protégé par une coquille appelée test. Ce test est composé de une ou plusieurs loges dont l'arrangement varie selon les espèces. Ces loges communiquent entre elles par une ouverture ou foramen. La composition du test est également fonction des espèces : les plus primitifs sont constitués d'une membrane flexible et transparente, mais le plus souvent le test s'enrichit en matières minérales qui peuvent être, soit empruntées au milieu (micas, magnétite, spicules d'éponges, etc...) et soudées par un ciment élaboré par l'animal, soit sécrétées par le protoplasme (dans ce cas il est le plus généralement calcaire, quelquefois siliceux). La croissance s'effectue suivant plusieurs modalités :

a) chez les espèces uniloculaires, elle est continue ou réalisée d'emblée ;

b) chez les espèces pluriloculaires elle peut être :

- non-lamellaire et se fait par juxtaposition de loges successives ;
- lamellaire: lors de l'adjonction d'une nouvelle loge, du carbonate de calcium est sécrété sur les loges préexistantes; il en résulte un épaissement progressif de la paroi de la dernière loge vers la première loge, et l'aspect lamellaire du test (Pl. 1, Figure 1).

Les individus entiers mesurent de quelques dizaines de microns à quelques centimètres et l'épaisseur de la paroi des loges varie de quelques microns à quelques centaines de microns. Ces dimensions en font un matériel difficile à étudier. La microsonde moléculaire à laser Mole a permis de résoudre quelques problèmes concernant le test de ces organismes. Les résultats obtenus apportent des éléments nouveaux dans trois des grands axes de recherche sur l'étude de ces Protistes : la systématique, la biominéralisation et l'écologie.

1. Application de la microsonde Mole en systématique

Comme tous les groupes animaux et végétaux, les Foraminifères sont répartis suivant des critères bien définis, dans une classification dont



Figure 1. Paroi du test d'*Ammonia beccarii*. L'aspect lamellaire est mis en évidence par une légère attaque au glutaraldéhyde.



Figures 2, 3. *Rosalina posidonicola* (Colom) : Face dorsale et face ombilicale.



Figure 4. *Ammonia beccarii* (Linne).

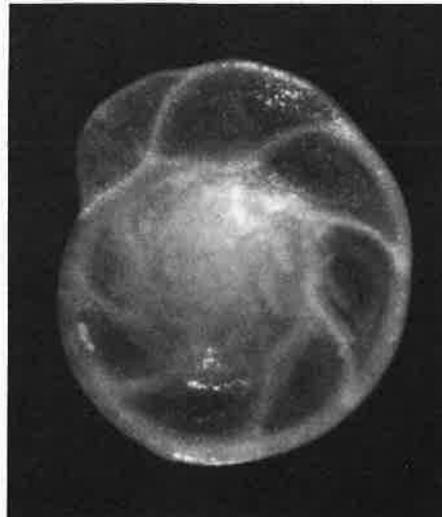


Figure 5. *Hoeglundina elegans* (d'Orbigny).

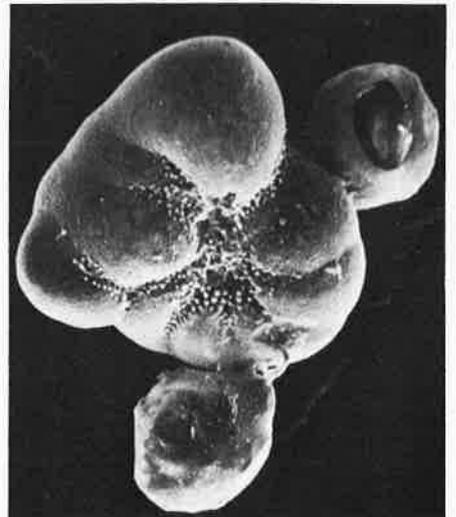


Figure 6. *Protoelphidium paralum* présentant l'avant dernière loge de taille réduite et une calcification supplémentaire au niveau de l'avant-avant dernière loge.

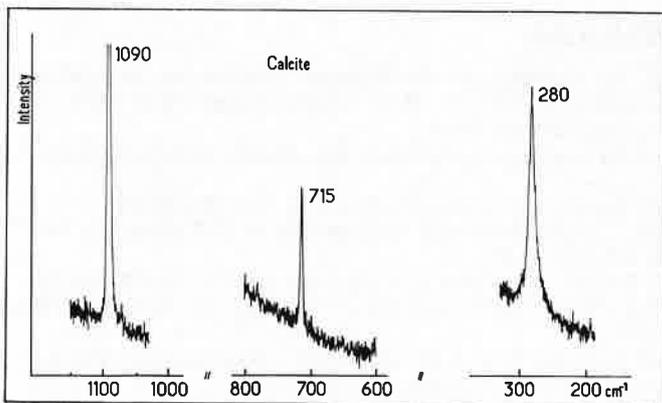


Figure 7. Spectre Raman de la calcite.

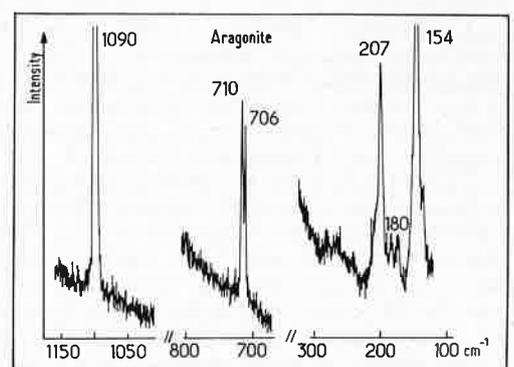


Figure 8. Spectre Raman de l'aragonite.

(Figures 1, 2, 3, 4, 6 : clichés réalisés par S. Laroche au microscope électronique à balayage. Figure 5 : cliché réalisé au microscope photonique par D. Serrette.)

les principaux degrés sont du plus simple au plus élevé : l'espèce, le genre, la famille, la super-famille, le sous-ordre et l'ordre. La classification de ces Protistes, la plus usitée à l'heure actuelle, est celle de Loeblich et Tappan (1964) (1). Ces auteurs reconnaissent dans l'Ordre des Foraminifères :

- 5 sous-ordres définis en fonction de la composition du test (membraneux, agglutinés, calcaire microgranulaire, calcaire imperforé et calcaire perforé);
- 17 super-familles définies en fonction de la microstructure et de la variété minéralogique du carbonate de calcium;
- 95 familles définies, comme les genres et les espèces qui les composent, sur les critères morphologiques du test.

En 1942, Colom (2) découvre une nouvelle espèce sur les feuilles de Posidonies dans la baie de Majorque et il la baptise *Discorbis posidonicola*. En 1974 (3), il redécrit la même espèce sous le nom de *Conorboïdes posidonicola*. Or, tout comme Loeblich et Tappan, Colom classe le genre *Conorboïdes* dans l'unique super-famille regroupant les Foraminifères à test aragonitique : la super-famille des Robertinacea, tandis qu'il rapporte le genre *Discorbis* à la super-famille des Discorbacea dont tous les représentants ont un test calcitique. Ce changement dans l'attribution générique de cette espèce sans information sur la nature minéralogique du test nous a paru suspect et nous a incitées à étudier sa composition minéralogique.

Les spectres réalisés avec la microsonde moléculaire à laser Mole sur différents specimens ont révélé la nature calcitique de cette espèce et remis en question son attribution générique (4). Le nom de *Discorbis* n'a pu être retenu après l'observation détaillée de la face ombilicale. Cette espèce vit fixée par cette face, qui, une fois détachée de son support est rarement intacte, c'est pourquoi Colom n'avait donné que peu de précisions sur ses caractères. Les clichés obtenus en microscopie électronique à balayage sur des faces ombilicales entières permettent de rapporter l'espèce de Colom au genre *Rosalina* d'Orbigny, 1826 (Pl. 1, Figures 2 et 3).

Comme le précise Loeblich et Tappan bien des genres et des espèces sont encore insuffisamment étudiés et de ce fait leur position taxinomique est sujette à révision. Avec la microscopie électronique à balayage d'énormes progrès ont été réalisés et bien des erreurs rectifiées sur le plan morphologique. La microanalyse par spectrométrie Raman, en ne détruisant pas les échantillons, sera très précieuse dans l'étude des types ou des topotypes qui sont les individus de référence et ne doivent être ni détruits, ni endommagés. Elle sera également particulièrement utile dans l'étude des espèces rares comme le sont bien des espèces considérées comme aragonitiques et qui n'ont jamais fait l'objet d'analyse minéralogique.

2. Application de la microsonde Mole dans l'étude de la biominéralisation

La microanalyse par émission ionique secondaire a mis en évidence une hétérogénéité dans la composition chimique de la paroi de deux espèces calcaires : *Ammonia beccarii* (Linne) (Pl. 1, Figure 4) et *Hoeglundina elegans* (d'Orbigny) (Pl. 1, Figure 5) reconnues sur la base d'analyse par diffraction des rayons X, la première calcitique, la seconde aragonitique. Cette hétérogénéité se traduit par une alternance de zones plus ou moins émissives en strontium, sodium et magnésium dont l'agencement respecte le schéma de croissance lamellaire. La similitude des clichés de répartition du strontium chez les deux espèces, le fait que l'aragonite tolère plus facilement que la calcite la présence de strontium, la comparaison avec les résultats obtenus par la même méthode sur d'autres organismes (5), laissent penser qu'il pouvait y avoir chez ces deux espèces une alternance de lamelles calcitiques et de lamelles aragonitiques dans la paroi (6, 7). L'étude par diffraction des rayons X réalisée sur des broyats de tests d'*Ammonia beccarii* a effectivement décelé la présence de calcite et d'aragonite; cependant une telle étude laisse subsister un doute dans la mesure où l'on peut toujours craindre une contamination par des éléments étrangers présents dans la lumière des loges. La microsonde Mole, en effectuant une analyse ponctuelle, *in situ*, des lamelles

successives a permis de lever le doute. De nombreux spectres ont été réalisés sur des cassures, des sections polies intactes et attaquées à l'EDTA (pour faire apparaître les lamelles). Tous les spectres réalisés sur *Ammonia beccarii* (Pl. 1, Figure 7) présentent les caractéristiques de la calcite, tandis qu'effectués sur *Hoeglundina elegans* ils correspondent à l'aragonite (Pl. 1, Figure 8). En éliminant l'hypothèse d'une alternance de phases minérales dans le test de ces deux espèces, ce travail a permis de conclure que les zonations visibles sur les clichés ioniques correspondaient à une alternance de lamelles calcitiques à teneur variable en strontium chez *Ammonia beccarii*, et à une alternance de lamelles aragonitiques à teneur variable en strontium chez *Hoeglundina elegans*. Si les relations ultrastructure-chimie avaient été mises en évidence grâce à l'utilisation du microscope électronique à balayage et du microanalyseur ionique, la microsonde Mole permet désormais d'établir les relations minéralogie-ultrastructure-chimie dans les biominéralisations.

3. Applications de la microsonde Mole en écologie

Le troisième exemple d'application de la microsonde Mole à l'étude de ces organismes concerne quelques cas pathologiques en relation avec de mauvaises conditions de vie. Une très grande proportion d'individus appartenant à l'espèce *Protoelphidium paraliun* (Tintant), vivant à l'embouchure de la rivière de Morlaix présente actuellement un certain nombre d'anomalies : un ralentissement de croissance se traduisant par la présence d'une loge de taille inférieure à la normale, des calcifications additionnelles (Pl. 1, Figure 6), des défauts de calcification de la paroi. Ces cas pathologiques semblent être en relation avec la pollution provoquée par l'échouage du super-pétrolier Amoco Cadiz, en mars 1978, sur les côtes de Bretagne (9). Dans ce cas, il s'agissait de savoir si les produits de sécrétion avaient subi ou non une modification minéralogique, l'étude nécessitait donc une méthode d'analyse ponctuelle réalisée *in situ*. Bien qu'étant considérée comme calcitique, cette espèce n'avait, à ma connaissance, fait l'objet d'aucune analyse minéralogique. Tous les spectres réalisés à la microsonde Mole sont caractéristiques de la calcite. Ce travail a donc précisé la nature calcitique du test de *Protoelphidium paraliun* et montré que les mauvaises conditions de vie ne semblaient pas avoir modifié la nature du carbonate de calcium sécrété.

* * *

Ces trois exemples montrent l'intérêt que peut présenter la microsonde à laser Mole en micropaléontologie. La possibilité d'analyser des zones très ponctuelles, *in situ*, sans destruction de l'échantillon et de travailler à l'air libre sans préparation spéciale de l'échantillon (évitant ainsi un travail fastidieux) font de la microsonde Mole un outil précieux pour l'étude de biominéralisations de taille microscopique. Si l'on sait que le nombre d'espèces de Foraminifères actuels et fossiles dépasse 21 000, que les Foraminifères existent depuis l'ère Primaire, et que le test est susceptible de se modifier par diagenèse au cours des âges, on découvre tout un champ d'application pour la microsonde Mole.

Bibliographie

- (1) A. R. Loeblich et H. Tappan, Traetise on Invertebrate Paleontology Part C, v. I; R. C. Moore ed., Geol. Soc. Amer. and Univ. Kansas Press (1964).
- (2) G. Colom, *Not. y Resumen. Inst. Espan. Oceanogr.*, 1942, **2**, n° 108, 1.
- (3) G. Colom, *Investigacion y Pesquera*, 1974, **38**, (I), 245.
- (4) M. T. Venec-Peyre et H. Jaeschke-Boyer, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 1979, **288**, (D), p. 819.
- (5) J. P. Cuif et R. Lefevre, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 1974, **278**, (D), 2263.
- (6) R. Lefevre et M. T. Venec-Peyre, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 1977, **285**, (D), p. 23.
- (7) M. T. Venec-Peyre et R. Lefevre, Int. Conf. Secondary ions mass spectr. and ion microprobes, Munster (1977).
- (8) M. T. Venec-Peyre et H. Jaeschke-Boyer, *C.R. Acad. Soc., Paris*, 1979, **287**, (D), 607.
- (9) M. T. Venec-Peyre (à paraître).

**JOURNÉES
JOBIN YVON
DE SPECTROMETRIE
ANALYTIQUE**

**depuis plus de 160 ans,
notre matière,
c'est la lumière.**



Chers clients analystes,

Bien sûr, vous connaissez tous JOBIN YVON, et même quelques uns d'entre vous savent que notre fondateur s'appelait SOLEIL. C'est donc depuis 1819 que notre matière est la lumière.

Depuis plus de 160 ans, notre réputation en optique n'est plus à faire. Mais savez-vous qu'en mécanique et en électronique, nous nous sommes hissés à un niveau enviable ?

A dire vrai, nous sommes probablement mieux connus en dehors de l'hexagone où nous exportons 70 % de notre production, et ce, dans les pays à haute technologie ; nos meilleurs clients étant l'Allemagne, l'Amérique, le Japon et l'URSS.

La politique de diversification et de recherche menée au cours des dernières années par le groupe ISA et par notre Division, nous confère une compétence enviée et autorise, aujourd'hui, des échanges croisés de technologie avec des firmes d'instrumentation analytique de grands pays industrialisés.

Cette recherche, axée sur des appareils toujours plus performants et mieux adaptés au marché, débouche actuellement sur une nouvelle génération de produits.

Vous pouvez voir sur ce programme que notre gamme s'enrichit aussi bien en spectrométrie UV, en spectrofluorimétrie, en détection de chromatographie liquide qu'en spectrométrie d'émission plasma.

Pour nous rapprocher de vous après l'ouverture des agences de Nancy, de Lyon, d'Aix en Provence, de Toulouse et de Rennes, et sachant que votre temps est précieux, nous prenons la route afin de vous rencontrer.

Nous serions très heureux de vous recevoir pour vous présenter les dernières réalisations de notre Division, et pour vous prouver qu'il n'y a pas qu'à l'étranger que l'on peut construire de la belle et bonne instrumentation.

Votre bien dévoué

J. Ch. LEFEBVRE
Directeur Adjoint

9 h

9 h 30

10 h 15

11 h

11 h 45

12 h 30

13 h 45

14 h 30

15 h 15

16 h

d'une journée de spectrométrie analytique

calendrier des journées Jobin Yvon d'actualisation de spectrométrie analytique

Accueil

De "l'Algérie" au modèle 100 :
25 ans de spectrophotométrie UV.

Pierre AGOGUÉ
Attaché de Direction Commerciale

Un spectrofluorimètre haut de gamme
pour la série JY 3 : le JY 3 CS.

Alain SAMOUN
Chef de Produit

10⁻⁷ g en réfractométrie HPLC, grâce au
modèle IOTA

Jean-Louis FAURE
Ingénieur Application

Démonstrations

Déjeuner

Le JY 38 P, un spectromètre plasma
séquentiel ratiométrique et biéléments.

Bernard MEJEAN
Chef du Laboratoire d'Emission

JOBIN YVON : un spectre complet de
techniques analytiques,

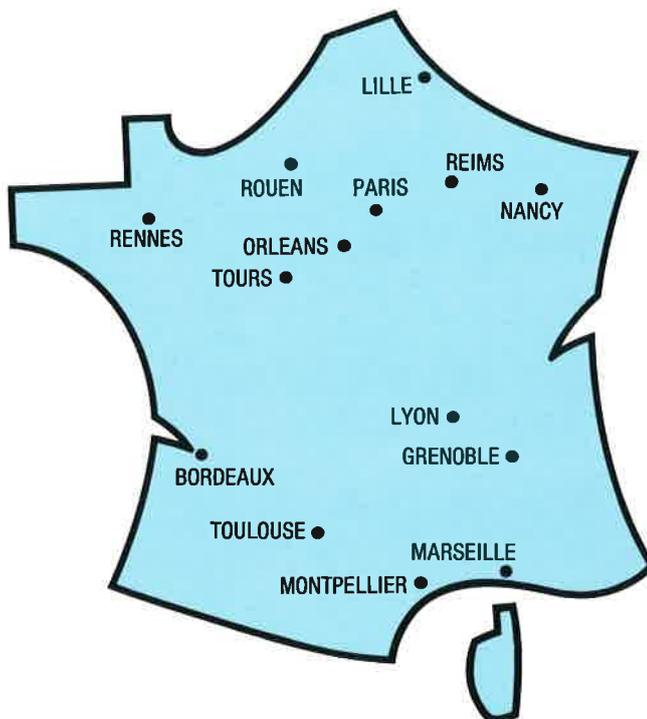
- le Raman
- la Microsonde Mole
- le Dichrographe
- la Fluorescence X

par Jean-Charles LEFEBVRE
Directeur Adjoint

Démonstrations

Clôture de la journée

Lundi 2 juin	RENNES	Jeudi 12 juin	NANCY
Mardi 3 juin	TOURS	Vendredi 13 juin	REIMS
Mercredi 4 juin	BORDEAUX	Lundi 16 juin	LILLE
Jeudi 5 juin	TOULOUSE	Mardi 17 juin	PARIS
Vendredi 6 juin	MONTPELLIER	Mercredi 18 juin	ROUEN
Lundi 9 juin	MARSEILLE	Jeudi 19 juin	PARIS
Mardi 10 juin	GRENOBLE	Vendredi 20 juin	ORLEANS
Mercredi 11 juin	LYON		



voir détails au verso

CARTE-REPONSE

NOM

Laboratoire/Service

Etablissement

Adresse/Boîte postale

Code postal/Ville

Téléphone/Poste

Assistera à la journée du Juin 1980, à

Partagera le repas

Ne pourra assister aux Journées d'Actualisation Analytique,
mais désire des informations sur :

- | | |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> la spectrophotométrie U.V. | <input type="checkbox"/> le Raman |
| <input type="checkbox"/> le spectrofluorimètre JY 3 CS | <input type="checkbox"/> la Microsonde Mole |
| <input type="checkbox"/> le réfractomètre IOTA | <input type="checkbox"/> le Dichrographe |
| <input type="checkbox"/> le spectroanalyseur JY 38 P | <input type="checkbox"/> la Fluorescence X |

calendrier des journées

Lundi	2 juin	RENNES	Frantel Rue du Capitaine Maignan 35000 RENNES (99) 79 54 54
Mardi	3 juin	TOURS	Novotel ZAC de la Vrillonnerie 37170 CHAMBRAY (47) 27 41 38
Mercredi	4 juin	BORDEAUX	Novotel Quartier du Lac 33300 BORDEAUX (56) 50 99 70
Jeudi	5 juin	TOULOUSE	Novotel 23 rue de Maubec 31300 TOULOUSE (61) 49 34 10
Vendredi	6 juin	MONTPELLIER	Mercure Avenue de Pompignane 34000 MONTPELLIER (67) 58 60 24
Lundi	9 juin	MARSEILLE	Mercure Centre Urbain 13127 VITROLLES (42) 89 92 00
Mardi	10 juin	GRENOBLE	Novotel Autoroute de Lyon 38340 VOREPPE (76) 50 81 44
Mercredi	11 juin	LYON	Holiday Inn Porte de Lyon 69570 DARDILLY (78) 35 70 20
Jeudi	12 juin	NANCY	Novotel RN 4 54520 LAXOU (28) 96 67 46
Vendredi	13 juin	REIMS	Novotel Autoroute A4 51430 TINQUEUX (26) 08 11 61
Lundi	16 juin	LILLE	Novotel Autoroute A1 59810 LESQUIN (20) 97 92 25
Mardi	17 juin	PARIS	Holiday Inn Rue de Paris 95500 ROISSY (3) 988 00 22
Mercredi	18 juin	ROUEN	Novotel Le Madrillet 76800 St ETIENNE du ROUVRAY (35) 66 58 50
Jeudi	19 juin	PARIS	Novotel 18-20 rue Emile Baudot 91120 PALAISEAU (6) 920 84 91
Vendredi	20 juin	ORLEANS	Novotel Route de Vierzon 45100 ORLEANS (38) 63 04 28

I.S.A. JOBIN-YVON

16/18, rue du Canal
B.P. 118
91163 LONGJUMEAU Cédex

*depuis plus de 160 ans,
notre matière, c'est la lumière*



**JOBIN
YVON**

DIVISION d'INSTRUMENTS S.A.

16, 18, rue du Canal
91163 LONGJUMEAU Cedex
Tél. (6) 909.34.93
Télex JOBYVON 692882 F

Utilisation de la microsonde Mole pour les inclusions dans les pierres précieuses

par M. L. Dele-Dubois *, P. Dhamelincourt * et H. J. Schubnel **

(* Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman, Université des Sciences et Techniques de Lille I et ** Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris)

Use of the Mole microprobe for inclusions in precious stones. Raman spectrum of pyroxenes

The Mole microprobe has shown itself to be the most suitable instrument for the determination of inclusions in cut or uncut gemstones which, in other methods, were formerly rejected. It has been proved that the problems of fluorescence of the matrices can be overcome.

The Raman spectra of a number of mineral specimens not previously described have now been catalogued, notably that of several pyroxenes, which group is now the subject of a first complete study using this method.

Les problèmes d'authentification des pierres précieuses sont rendus chaque jour plus compliqués par l'apparition de nouvelles synthèses imitant les gemmes. Comme ces dernières représentent plus de 1 % de la richesse minière mondiale et font vivre plus de 2 millions de personnes à les extraire, les tailler et les commercialiser, la gemmologie, ou science des gemmes, peut apparaître à certains placée à un carrefour où elle n'est ni une véritable science fondamentale, ni une technique, mais une sorte de science appliquée complexe où interviennent des facteurs économiques, artisanaux, industriels au côté de ce grand chapitre de minéralogie descriptive duquel sont partis, au 19^e siècle, à peu près tous les travaux de croissance cristalline et de recherche sur la synthèse des minéraux.

inclusions dans diverses gemmes et dont l'étude d'ensemble n'a été que partiellement abordée en spectroscopie Raman (3).

Nous présentons, ci-après, quelques exemples représentatifs de ce travail.

La taille des inclusions étudiées varie de quelques microns à 300 microns environ. Nous avons enregistré les spectres de l'inclusion, du témoin et celui de la matrice, sauf dans le cas du

Pour le gemmologiste, la détermination des inclusions rencontrées dans les gemmes est capitale pour leur authentification et la recherche de leurs gisements primaires, sur le terrain, quand elles sont extraites d'alluvions. Avant l'utilisation de la microsonde Raman Laser, l'étude de la nature chimique des inclusions des pierres précieuses et autres gemmes n'était possible qu'avec la destruction partielle des échantillons à étudier, chaque analyse nécessitant le sciage ou le polissage de la gemme afin de faire affleurer en surface l'inclusion à analyser. Dans le meilleur des cas, celui où l'inclusion touchait à la surface du cristal, il se pouvait que l'inclusion fusse altérée lors des très longs séjours dans les alluvions par exemple, donnant ainsi naissance à des espèces minérales de formation secondaire sans grande signification paragenétique. Le cas des diamants était particulièrement dramatique où, pour décrire deux dizaines d'inclusions différentes, divers chercheurs n'ont pas hésité à détruire quelques dizaines de milliers de pierres, soit en les faisant griller dans un courant d'oxygène, soit en usant à la meule les cristaux supposés contenir de nouvelles inclusions tels les sulfures de fer et de nickel et que le grillage aurait détruit comme leur cristal de diamant.

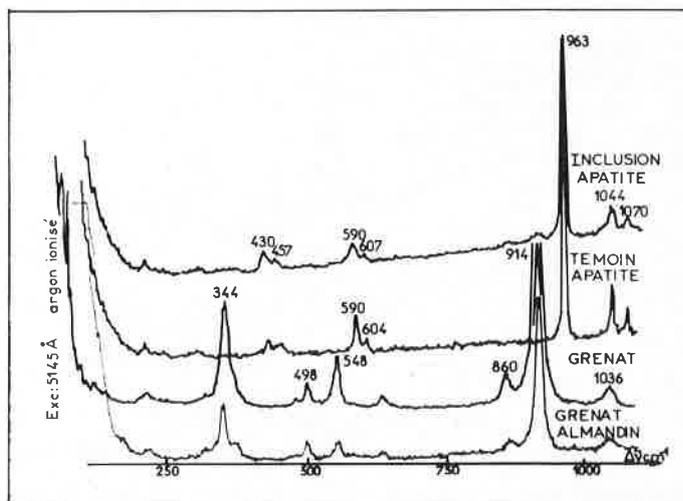


Figure 1.

Avec la microsonde à effet Raman (1), malgré les problèmes les plus importants comme, par exemple, ceux que posent les fluorescences des matrices, il n'est plus nécessaire de détruire, couper ou user ces matières très rares que sont les pierres précieuses.

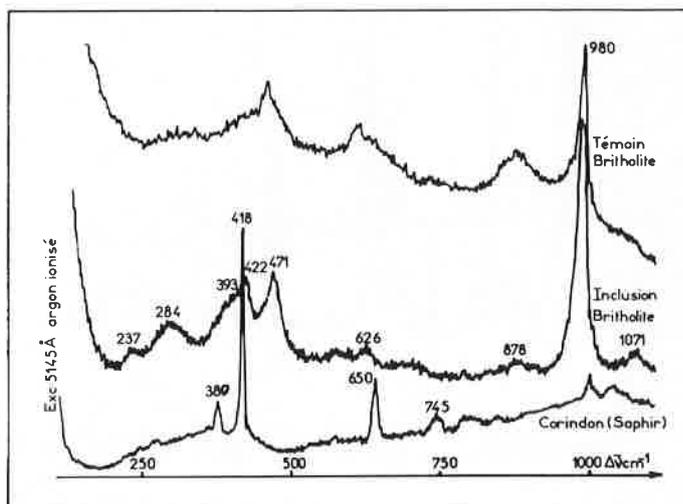


Figure 2.

Nous avons vu dans un précédent travail que la sonde pouvait aussi efficacement servir à la détermination des matières dans lesquelles ont été gravés des objets archéologiques en pierre. Elle est aussi l'instrument idéal pour la vérification d'échantillons aussi précieux et importants pour l'Histoire des Sciences que sont les types anciens d'espèces minérales et dont il n'est guère possible d'effectuer des prélèvements en raison de leur importance historique et leur rareté dans les Musées.

Nos études sur les inclusions, commencées en 1965 avec la microsonde de Castaing du B.R.G.M., ont porté surtout sur les rubis et les saphirs (2). L'objet du présent travail a été, dans un premier temps, de vérifier et recouper les résultats obtenus à l'aide de la sonde de Castaing, puis de continuer la détermination systématique des inclusions des gemmes en abordant l'étude d'autres gemmes surtout celle du diamant, enfin récemment, d'étudier systématiquement les spectres des pyroxènes, famille de silicates que l'on rencontre en

diamant où nous ne sommes pas gênés par le spectre de la matrice qui ne possède qu'une seule raie à $1\ 332\text{ cm}^{-1}$.

Un premier exemple concerne l'analyse de composés contenant l'ion phosphate (Figures 1, 2 et 3). Nous identifions, sans ambiguïté, l'apatite (4), la britholite et la monazite.

Un second exemple concerne l'analyse de feldspaths (5) (Figures 4 et 5).

Nous identifions sans ambiguïté l'oligoclase et la microcline alors qu'il est parfois difficile à la Microsonde de Castaing de déterminer la nature d'inclusions de même composition chimique mais de deux espèces différentes, par exemple orthose (monoclinique) et microcline (triclinique).

Un dernier exemple concerne l'analyse de pyroxène (diopside) (6) dans deux gemmes différentes (Figures 6 et 7).

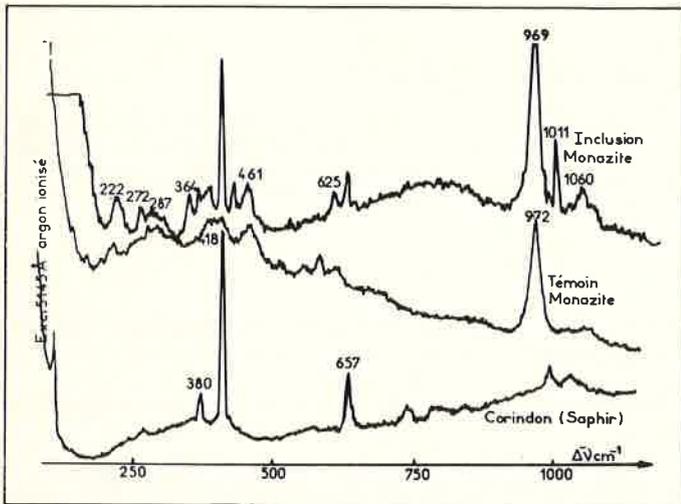


Figure 3.

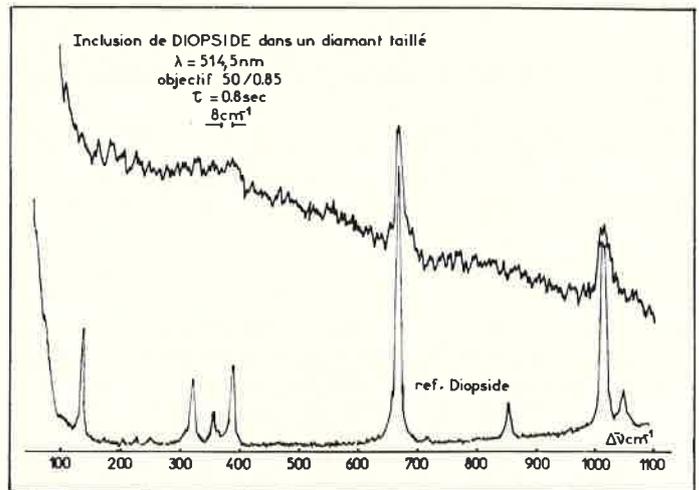


Figure 6.

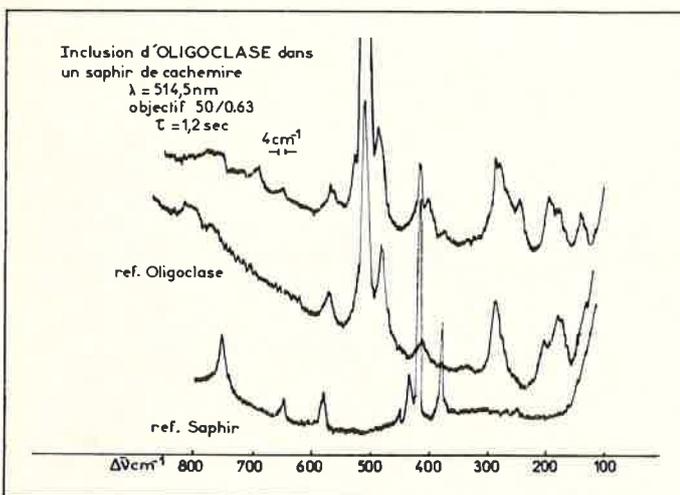


Figure 4.

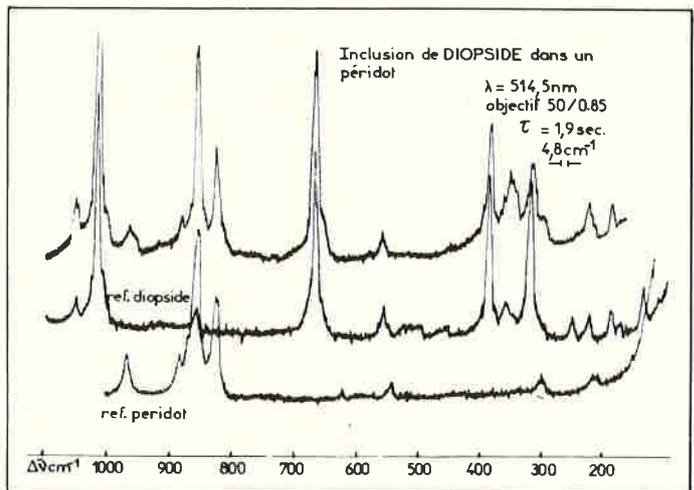


Figure 7.

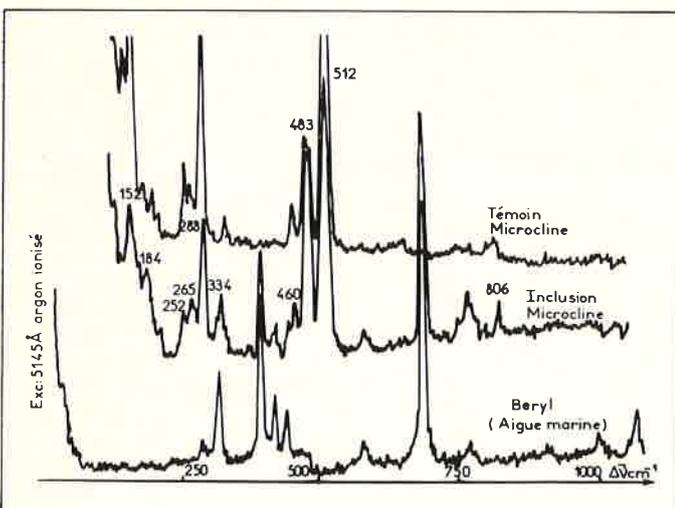


Figure 5.

Ces quelques enregistrements montrent bien l'apport de cette méthode pour l'identification « in situ » des inclusions dans les gemmes en faisant ainsi un outil de travail unique dans le domaine de la gemmologie.

Bibliography

- (1) M. Delhaye, P. Dhamelincourt, Raman microprobe and microscope with laser excitation, *Journal of Raman Spectroscopy*, 1975, 3, 33.
- (2) H. J. Schubnel, Pierres précieuses dans le monde, Collection Horizons de France.
- (3) a) Clarence Karr, Infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial minerals, Academic Press
b) M. S. Bilton, T. R. Gibson and Webster, The vibrational spectra of some chain type silicate minerals, *Spectrochimica Acta*, vol. 28 A, p. 2113.
- (4) Griffiths, *J. Chem. Soc.*, 1970 (A), p. 286.
- (5) Von Manfred, O. Von Stengel, *Zeitschrift für Kristallographie*, 1977, 146, 1.
- (6) J. Etchepare, Spectres Raman du diopside cristallisé et vitreux, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1970, 270, (25 mai).

Applications de la microsonde Raman Mole aux sciences de la Terre

par C. Beny *, J. M. Prevosteau * et M. Delhaye **

(* Département MGA, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, 45060 Orléans Cedex et ** L.A.S.I.R. Lille, Université des Sciences et Techniques de Lille, CNRS, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex)

Applications of the Mole microprobe in earth sciences

The Mole microprobe seems to be an interesting instrument for resolving or beginning to resolve a certain number of problems which arise in Earth Sciences :

- the non-destructive, in situ, identification of components of very small size included in a matrix
- differentiation of polymorphs, of components having similar reflective properties
- characterisation of the components of a fluid inclusion, determination

- study of surface phenomena : oxidation of sulphur fixation of floatation agents on the surface of minerals
- study of thin films, for example carbon

In our presentation we shall give the results obtained in these different areas.

De nombreux problèmes se posent dans les sciences de la Terre, notamment à l'échelle microscopique et il est intéressant de voir lesquels peuvent être résolus par l'emploi de la microsonde Raman. Les exemples d'applications de la Mole, que nous allons développer dans cet exposé, concernent des domaines très divers des sciences de la Terre : minéralogie, géochimie, minéralurgie, pétrographie, etc...

En minéralogie, il faut souvent essayer d'identifier des particules englobées dans des matrices. L'utilisation des rayons X est soit non souhaitable, soit impossible. Non souhaitable, car elle nécessite un prélèvement et donc une destruction. Impossible, car ces minéraux insérés sont de trop faibles dimensions ou ne sont pas en surface.

Par exemple, nous avons pu caractériser sans ambiguïté sur une section polie un oxyde de germanium naturel (a) inclus dans une matrice de blende et donner sa forme structurale, qui est quadratique, par comparaison de son spectre Raman avec ceux de l'oxyde de germanium de structure hexagonale et de la cassitérite SnO₂ de structure tétragonale (1) comme le montre la figure 1. Les particules d'oxyde étudiées se présentent selon deux orientations transversale et longitudinale; elles ont une surface de l'ordre d'une dizaine à une vingtaine de microns carrés.

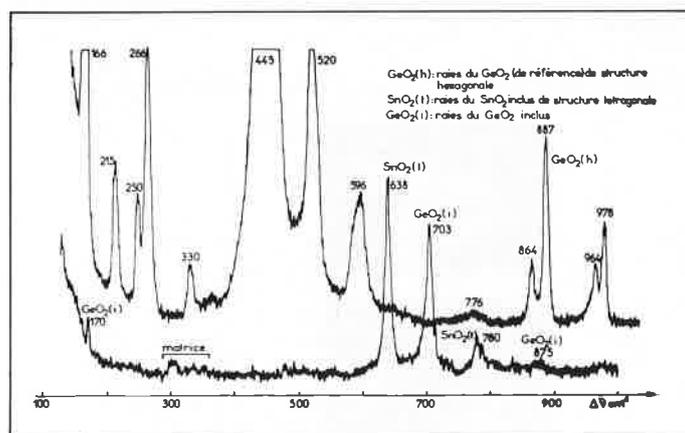


Figure 1.

L'étude précédente a été faite en éclairage ponctuel en utilisant le mode spectre. Nous avons également utilisé, en éclairage global, le mode spectre et le mode image de la Mole afin de différencier, dans des grès, des oxydes de titane de structures différentes l'anatase et le rutile (Figure 2).

En géochimie, il est très intéressant de connaître ponctuellement la composition des inclusions fluides contenues dans les minéraux

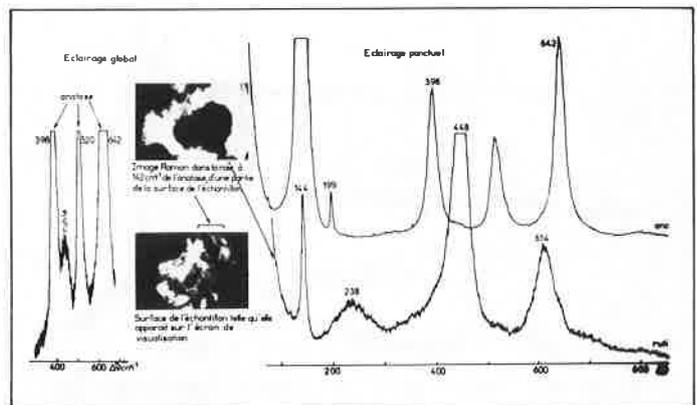


Figure 2.

trouvés, car la connaissance de cette composition est très utile pour déterminer les conditions de formation des minéraux qui abritent ces inclusions.

Dans les phases gaz (de diamètre 1 à 2 μ) d'inclusions contenues dans du quartz (b), nous avons mis en évidence soit du CH₄, du N₂, du CO₂, soit du CH₄ et du N₂ (Figure 3). Les proportions des différents

gaz peuvent être obtenues $\frac{N_{N_2}}{N_{CH_4}} = 5,2$, $\frac{N_{N_2}}{N_{CO_2}} = 5$ dans le 1^{er} cas et

$\frac{N_{N_2}}{N_{CH_4}} = 5$ dans le second, la précision est de l'ordre de 10 à 20 %. La phase liquide de ces inclusions est une solution aqueuse plus ou

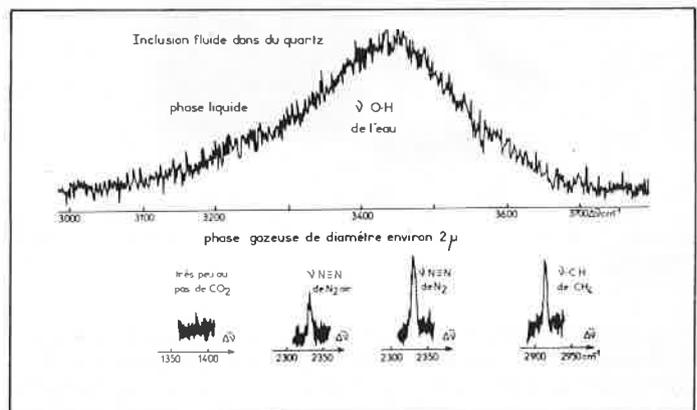


Figure 3.

moins saturée suivant la forme de la bande $\nu(\text{OH})$ (Figure 3); plus cette bande est symétrique, plus la solution est concentrée en sel.

En minéralurgie (c), les études à faire avec la Mole sont surtout celles d'interfaces solide-liquide au cours du processus de flottation. Nous avons tenté d'étudier deux cas :

- l'adsorption d'acides gras sur des carbonates
- l'adsorption d'éthylxanthate de potassium sur la galène.

Nous avons mis en évidence des composés superficiels formés par adsorption du collecteur. Sur la figure 4, nous voyons par exemple le spectre obtenu à partir d'un point d'un grain de dolomie $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ traité avec une solution d'acide myristique. Ce spectre correspond à celui d'une espèce organique de la « série myristique » mais nous ne pouvons dire si cette espèce est l'acide ou un des sels de calcium ou magnésium. En ce qui concerne la galène, nous avons détecté localement du sulfate de plomb à sa surface quand cette galène n'est pas traitée mais uniquement laissée à l'air (Figure 5). Les résultats obtenus sont intéressants et des études sont en cours pour tenter d'obtenir des renseignements plus complets sur les phénomènes de flottation.

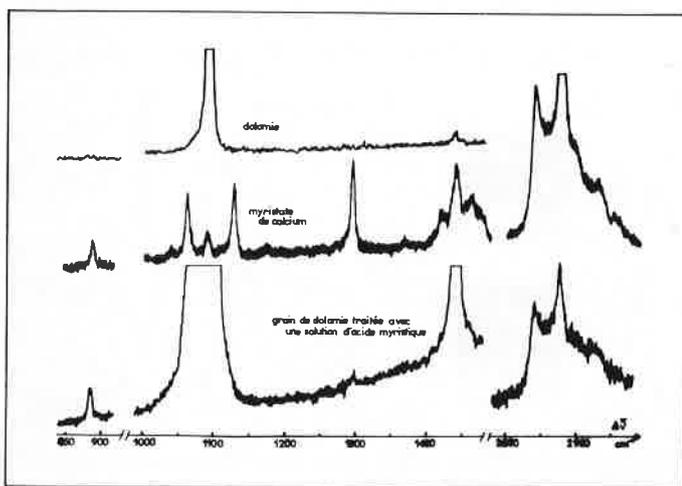


Figure 4.

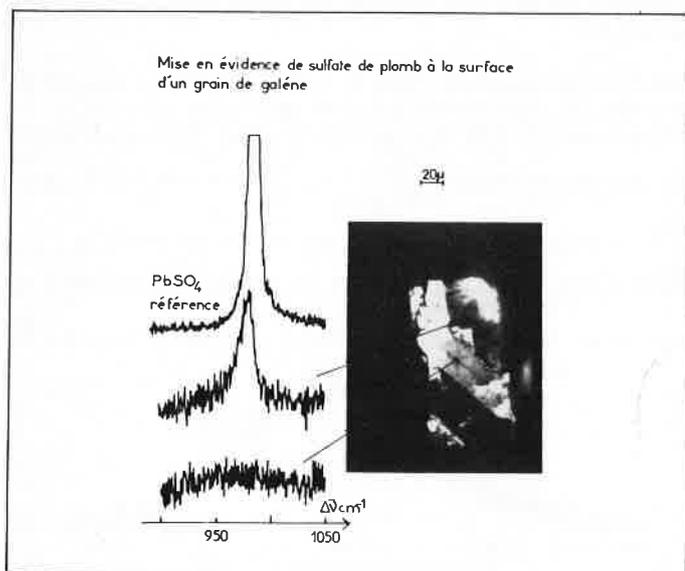


Figure 5.

Pour terminer cet exposé, nous présentons les résultats obtenus lors de l'étude de films minces de carbone, obtenus par condensation de vapeur pure de carbone. Ces travaux ont été faits en collaboration avec les membres du laboratoire C.N.R.S. Marcel Mathieu d'Orléans.

Les films étudiés ont une épaisseur de l'ordre de 10 nm et sont supportés par une grille de carbone. Malgré cette faible épaisseur de film, nous avons pu obtenir des spectres de bonne qualité et dans des conditions normales (fentes de 300 μ , laser de 65 mW, temps de comptage de 1,5 seconde).

Pour nous, il était intéressant de comparer les résultats obtenus avec la Mole et ceux obtenus avec le microscope électronique. Pour ce faire, nous avons enregistré les spectres Raman de 2 échantillons films minces chauffés, l'un à 1 900 °C et l'autre à 2 500 °C d'une part, et d'autre part Jean Goma (2) a pris au microscope électronique pour chaque échantillon une photo permettant de visualiser les couches graphitiques et une photo fond noir dans une direction perpendiculaire à celle de la photo précédente afin de visualiser les cristallites lors de la graphitisation.

La comparaison entre spectres et photos permet de confirmer les hypothèses déjà présentées concernant l'interprétation des 2 bandes existantes dans les spectres des carbones. En effet, pour l'échantillon chauffé à 1 900 °C (Figure 6), nous avons deux raies d'intensités équivalentes à 1 580 cm^{-1} et à 1 350 cm^{-1} environ, et les photos nous montrent des cristallites de très faibles dimensions, d'une part, et des couches aromatiques distordues, d'autre part. Par contre, pour l'échantillon chauffé à 2 500 °C, (Figure 7), la raie à 1 580 cm^{-1} est très intense par rapport à la raie à 1 350 cm^{-1} qui est presque inexistante et les photos de cet échantillon montrent des cristallites de bonne taille et des couches aromatiques bien parallèles.

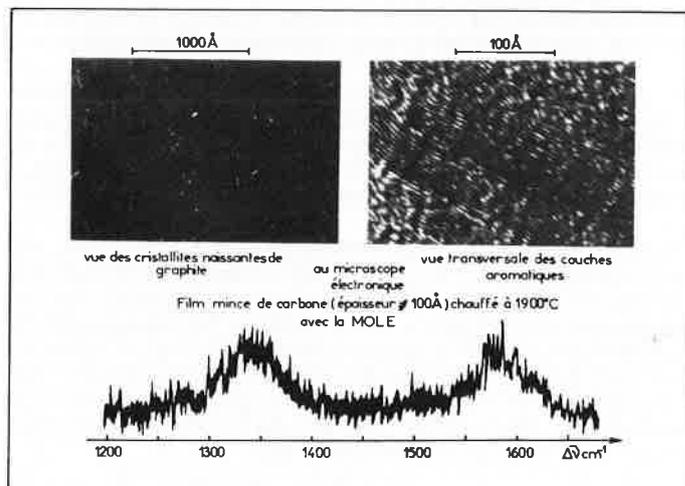


Figure 6.

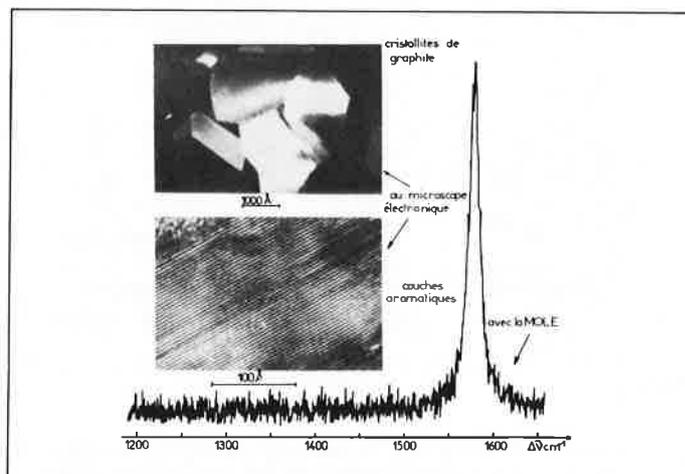


Figure 7.

Donc, comme beaucoup d'autres auteurs (3), nous pouvons conclure, preuves à l'appui, que la raie à 1 350 cm^{-1} est caractéristique de la présence de défauts dans des carbones plus ou moins graphités.

Ces premières études sont encourageantes, tant au point de vue technologique (prise de spectres d'échantillons d'environ 100 nm d'épaisseur), qu'au point de vue résultats. Nous pensons poursuivre afin de tenter de mieux interpréter les phénomènes de transformation de carbone en graphite.

En conclusion, il semble que la Mole permette de solutionner plus ou moins complètement des problèmes posés dans différents domaines des sciences de la Terre.

Tous les exemples présentés ont été traités en utilisant la Mole se trouvant au laboratoire de M. Delhaye à Lille et sont destinés, avec d'autres, à faire une sorte de bilan ou de mise au point sur l'apport d'un appareil tel que la Mole dans les sciences de la Terre.

Ce travail a bénéficié de l'aide financière de la D.G.R.S.T. (Action concertée n° 78-07-0824) et des collaborations au B.R.G.M. de M. Picot, de M^{elle} Oudin, de M. Sureau, de M. Cécile, de M. Massal.

Bibliographie

- (1) G. R. Wilkinson, Raman spectra of ionic, covalent and metallic crystals dans the Raman effect; Tome II, Application, Ed. A. Anderson, Chap. 11, p. 876.
- (2) Publication sous presse : paraîtra dans *Thin Solid Films*.
- (3) F. Tuinstra, J. L. Koenig, Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, n° 3, 1126.

Applications of Raman microprobe analysis to manufacture of semiconductor devices

par C. Needham (IBM Corporation, East Fishkill, N.Y., USA)

Application de l'analyse par microsonde Raman dans la fabrication de semiconducteurs

La technologie courante de l'industrie des semiconducteurs produit des systèmes avec une grande densité de circuits, circuits dont les dimensions sont mesurées en microns. Une contamination par particule, pendant le traitement, peut entraîner des courts-circuits ou des circuits ouverts dans le système : et, pour cette raison, il est essentiel de connaître la composition de tels contaminants afin de trouver leurs sources. Les méthodes de microanalyse classiques, comme la microscopie électronique à balayage (SEM), l'analyse à la microsonde électronique et la spectroscopie Auger donnent une information par élément plutôt que par molécule et elles détruisent l'échantillon. Puisque beaucoup de problèmes de contamination sont de

nature organique, on a trouvé que la microsonde Raman était un excellent instrument d'analyse.

En plus des problèmes de contamination par particules, la microsonde Raman a été utilisée pour des mesures de distribution de matériaux à l'intérieur d'un substrat céramique sur lequel le « chip » du microcircuit fini était monté. Cette analyse inclut l'étude de l'interaction entre le substrat céramique et les pâtes métalliques qui forment les conducteurs sur la surface du substrat. Une autre application concerne les problèmes qui apparaissent pendant le processus de raccord des « chips », dans lequel des contacts électriques sont établis entre le « chip » et les conducteurs métalliques du substrat.

Integrated circuit technology is a method by which a large number of electrical circuits are placed on small silicon chips of a few millimeters square dimension. Technological advances now require geometrical tolerances of the order of micrometers for the circuit elements. Particulate contamination control therefore becomes a critical concern in the manufacture of such devices. Such contamination is frequently organic in nature; spectroscopic analytical techniques are the only practical means of identification.

By repeated operations such as masking, etching, diffusion, evaporation, etc., an array of several hundred replicated chips are built up on a silicon wafer. At each operation the wafer becomes more valuable, and yield losses become more critical. The final processing steps, in which the individual chips are joined to substrates for electrical communication with the « outside world », are referred to as « packaging ». This report discusses some problems of packaging for which the Raman microprobe has been used to identify the presence of foreign material, or to analyze material composition in a very small area.

In order to provide electrical connections between the chip circuits and the supporting substrate, Sn/Pb solder balls are deposited on the chip. A perforated molybdenum mask is used to deposit the solder at the proper positions on the wafer. Occasionally some of the holes (100 mm diameter) become plugged, preventing solder deposition, and consequently the corresponding chips must be rejected. Raman microprobe analysis revealed the presence of a plastic resin with the holes; the analysis was complicated by the burning and melting of the material in the laser beam, and it was necessary to operate at reduced laser power.

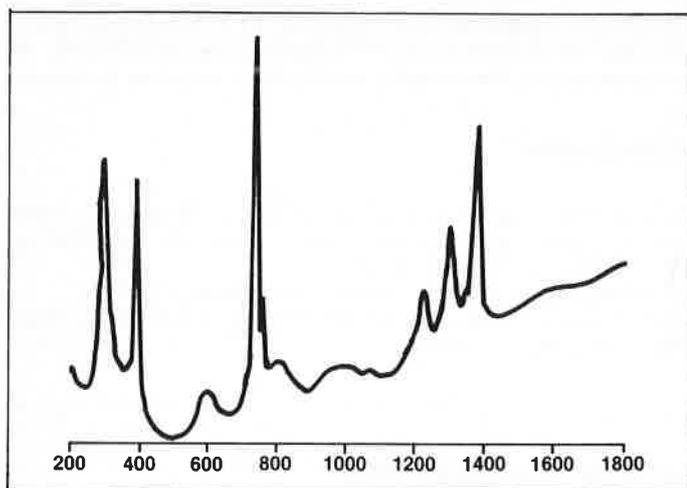
After the solder balls are in place, the wafer is diced by means of circular cutting blades to form the individual chips. The wafer is

mounted into an adhesive tape backing to hold the chips in place during the cutting operation. We have found that the spinning blades will carry adhesive from the back surface to the top surface of the chip, and have used microprobe analysis to identify the material as adhesive.

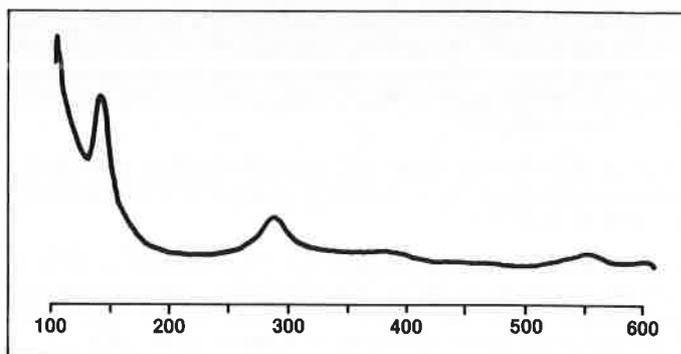
In the chip-joining operation, the chip is positioned on the ceramic substrate and placed in a furnace. The solder balls melt and electrical connections are thereby formed. Sometimes a solder ball does not wet the conductor pad and the resistance of the join is too high. We have identified small amounts of a corrosion product of tin of unknown stoichiometry, best described as Sn_xCl_y , with those joins which have failed. In another instance we have found growths of lead oxide, PbO , on the solder balls of devices after storage.

For some devices, a copper ground plane is placed over the metal conductors on the ceramic substrate. It is insulated from the conductors by a Teflon (poly-perfluoropropylene) film. The plane laminate is held in place by wires spot-welded to it. White material appearing at the spot-weld sites was identified by microprobe analysis as Teflon.

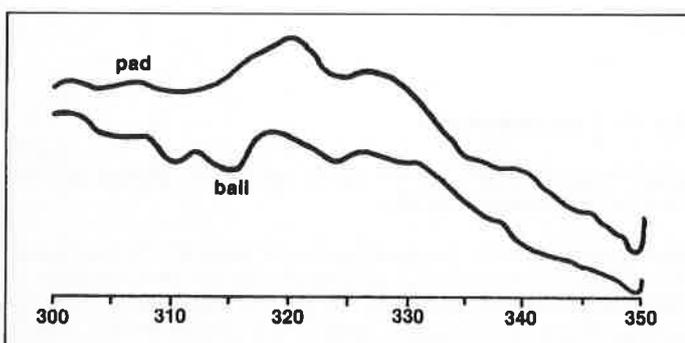
In the new technology of multi-layer ceramic (MLC) substrates, electrical wiring between different chips on the same substrate is achieved by means of metal conductors in stratified layers within the laminated ceramic structure. The ceramic is formed from glass frit and alumina (Al_2O_3), with a polymer and plasticizer for binder. The mixture is formed into a slurry with solvents, and is cast into a continuous film and dried. The resulting « green sheet » is then punched and metal pastes are screened into it. A number of green sheets are stacked together, and fired at high temperature to form a rigid ceramic structure. During the firing, the green sheets shrink due to loss of binder, and it is necessary that all sheets in the structure



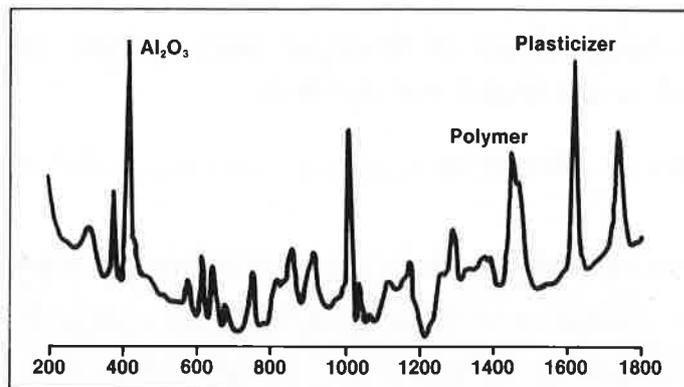
Ground plane weld deposit Teflon (CF₂)_n



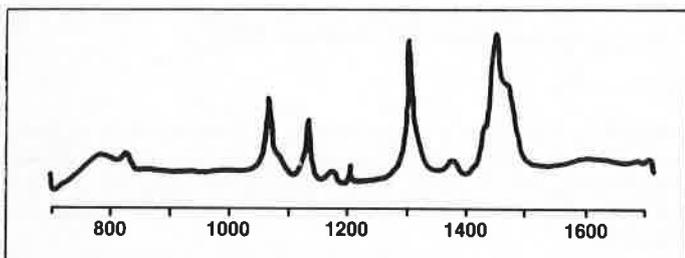
Solder ball deposit (PbO)



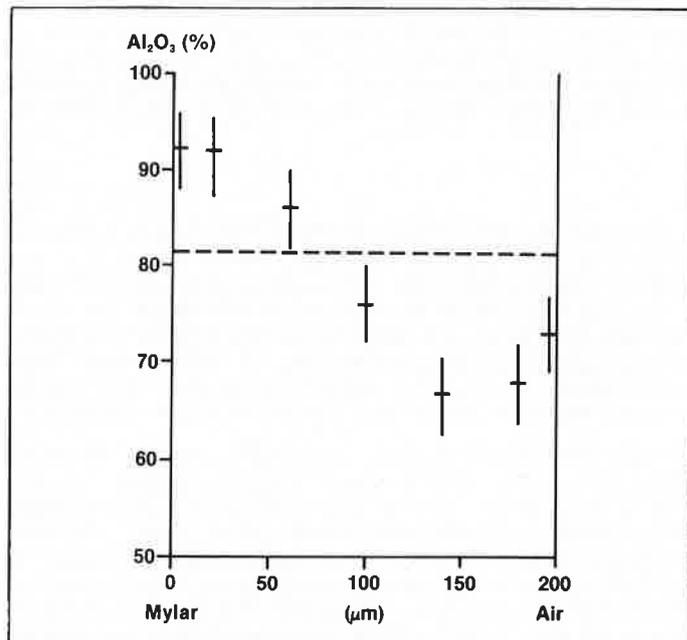
Solder corrosion product (SnO_xCl_x)



Air side of green sheet composite



Molybdenum mask contamination



Distribution of Alumina in green sheet

shrink uniformly, so that registration of metal patterns between adjacent layers is maintained.

During the casting operation, solvent evaporation causes the polymer and plasticizer binder to partially separate from the alumina and glass, so that the top and bottom surfaces of the green sheet are different in composition. We have been able to show this compositional distribution by microprobe analysis. Since the laser beam size under the microscope is comparable to the alumina particle size, we observe a point-to-point variation in composition along the surfaces. Using a large beam diameter, in a standard 90° scattering chamber, we can average out the local compositional variation. In this way we can study the effect of process variables, such as casting temperature, on the composition of the green sheets. We have also been able to profile the composition across an edge of the sheet (about 200 μm thickness), and we find that the gradient is not linear, but instead the alumina concentration undergoes a minimum within the sheet.

During certain operations on the MLC module, the surfaces are overlaid with a protective film of Mylar (poly ethyleneterephthalate), which is later removed. We have been able to show that some Mylar remains on the ceramic surface (but not on the metal surface) after

the film is removed. The amount of residual Mylar is highest at the edges of the MLC, and is lowest in the center. There is also a shift in band positions between the free film and the residual Mylar, indicating some sort of bonding interaction between the polymer and the ceramic.

In each of the above examples, Raman microprobe analysis has yielded valuable information which would be difficult or impossible to obtain in any other way. Our instrument has been in operation less than a year, and we are confident that with our operating experience it will continue to be an essential analytical tool for trouble-shooting problems unique to semiconductor device manufacturing.

Comparaison d'images obtenues par microsonde Mole et sonde de Castaing. Application aux circuits intégrés

par J. Trilhe * et A. T. N'Guyen **

(* CENG, LETI, MEA, 38041 Grenoble Cedex et ** Laboratoire d'applications ISA Jobin-Yvon, Longjumeau, France)

Comparison of images obtained by Mole microprobe and Castaing probe. Application to integrated circuits

We have sought to evaluate the possibilities of the Mole microprobe in obtaining Raman images on integrated circuits. Parallel observations have been made in a more classical way by X-ray analysis on a scanning electron microscope comparing the Raman microprobe and the Castaing probe.

Samples of silicon on corindon, silica on silicon and resin on silicon were observed.

Furthermore, the detection limit of the Mole microprobe was estimated, using the height of the Si peak at 523 cm^{-1} , for decreasing thickness of deposits of silicon on corindon, at about ten nanometers.

Introduction

Nous avons cherché à illustrer les possibilités d'application de l'imagerie Raman dans le domaine des circuits intégrés. Les essais relatés dans ce compte rendu ont été effectués par Jobin-Yvon; parallèlement le microscope JSM U3 du LETI CRM a été utilisé en analyse X (Sonde de Castaing) pour fournir un élément de comparaison. Les échantillons observés sont :

1. des bandes de Si, d'épaisseur $0,6\ \mu$, en épitaxie sur substrat de corindon.
2. ces mêmes bandes recouvertes de 100 nm de SiO_2 thermique.
3. des motifs de résine HPR 104.

L'imagerie d'une bande de dimensions déterminées, d'un matériau connu, est une utilisation triviale de la microsonde Raman. Le but a été d'évaluer d'une part la limite de détectivité, et d'autre part, la résolution pour des couches usuelles en microélectronique. Une fois connues les possibilités de la Mole, c'est au technologue des circuits intégrés de poser un problème réel qui pourra trouver une solution par analyse en spectroscopie Raman.

1. Des bandes de Si, d'épaisseur $0,6\ \mu\text{m}$, en épitaxie sur substrat de corindon

L'analyse dispersive du rayonnement émis est montré sur la figure 1 : en haut, dans le cas de la sonde de Castaing, lorsque les particules incidentes sont des électrons et les particules analysés sont des photons X; en bas dans le cas de la microsonde Raman, lorsqu'on explore l'échantillon avec un faisceau monochromatique et que l'on analyse des photons émis.

Dans le cas de la sonde de Castaing, on constate que l'obtention d'un signal permettant une image de bonne qualité sur un motif gravé dans une couche de silicium de $0,6\ \mu$ d'épaisseur se fait au détriment de la résolution spatiale. En effet, dans les mêmes conditions d'observation, on voit sur la figure 1 apparaître un pic dû à l'aluminium pour des géométries de l'ordre de $2\ \mu$, alors que pour des géométries de $10\ \mu$ (ou *a fortiori* une couche continue sur un substrat de corindon) on n'observe aucun signal du au substrat. Dans le cas de la microsonde Raman, on voit qu'une couche continue de silicium de $0,6\ \mu$ est très suffisante pour réaliser une image compte tenu du rapport signal sur bruit. On constate, par contre, que l'information vient d'une épaisseur plus grande que $0,6\ \mu$ puisque le pic du substrat est toujours apparent. L'uniformité de l'épaisseur de la couche de silicium a été vérifiée par ailleurs. L'utilisation d'un laser dans l'ultraviolet pourrait être une solution dans ce cas particulier.

Si le volume minimum pour faire une analyse par sonde de Castaing est bien connu ($1\ \mu^3$), il n'en est pas de même de celui nécessaire à la

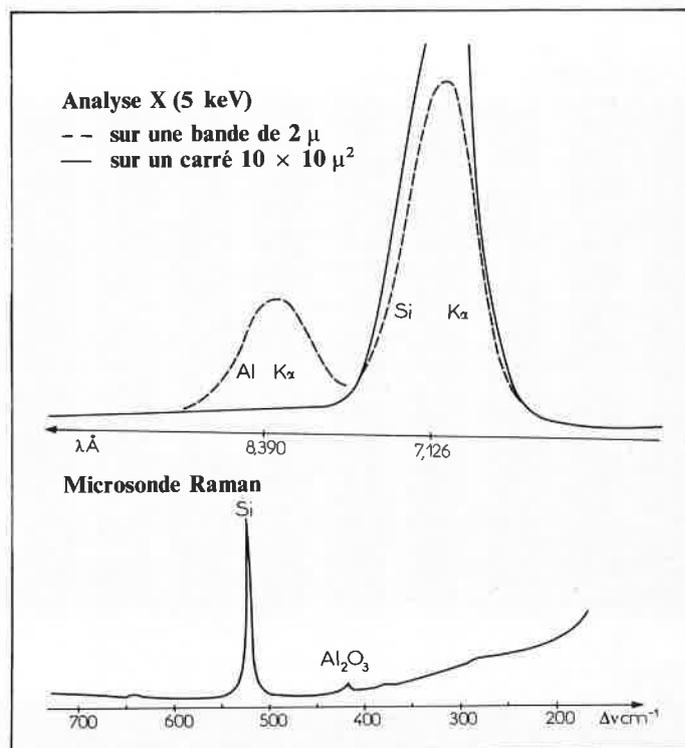


Figure 1. Comparaison des spectres en microsonde X et en microsonde Raman sur du silicium.

Spectres d'un dépôt de silicium de $0,6\ \mu$ sur corindon

microsonde Raman. Aussi nous avons réalisé des spectres Raman sur des couches de silicium de différentes épaisseurs. La hauteur de pic Raman, en fonction de l'épaisseur du silicium, est portée sur la figure 2. Il est clair que, avec le laser utilisé ($\varnothing \sim \mu$), une couche de 20 nm de silicium est détectable.

La figure 3 montre, dans la partie gauche, nos résultats en MEB, sur l'échantillon 1 avec un faisceau d'électrons incidents de 24 keV . En haut nous montrons une image en électrons secondaires et, en bas, l'image de fluorescence du silicium.

Dans la partie droite sont rassemblés les observations en microsonde Raman, avec un faisceau incident de photons de $\lambda = 514,5\text{ nm}$ (laser Ar). La photographie du haut, obtenue en transmission, sans filtre, est à rapprocher de l'image secondaire en MEB. Dans les deux cas, on observe un contraste dû : soit à l'absorption, soit à l'émission, contraste qui ne renseigne pas sans ambiguïté sur la nature du

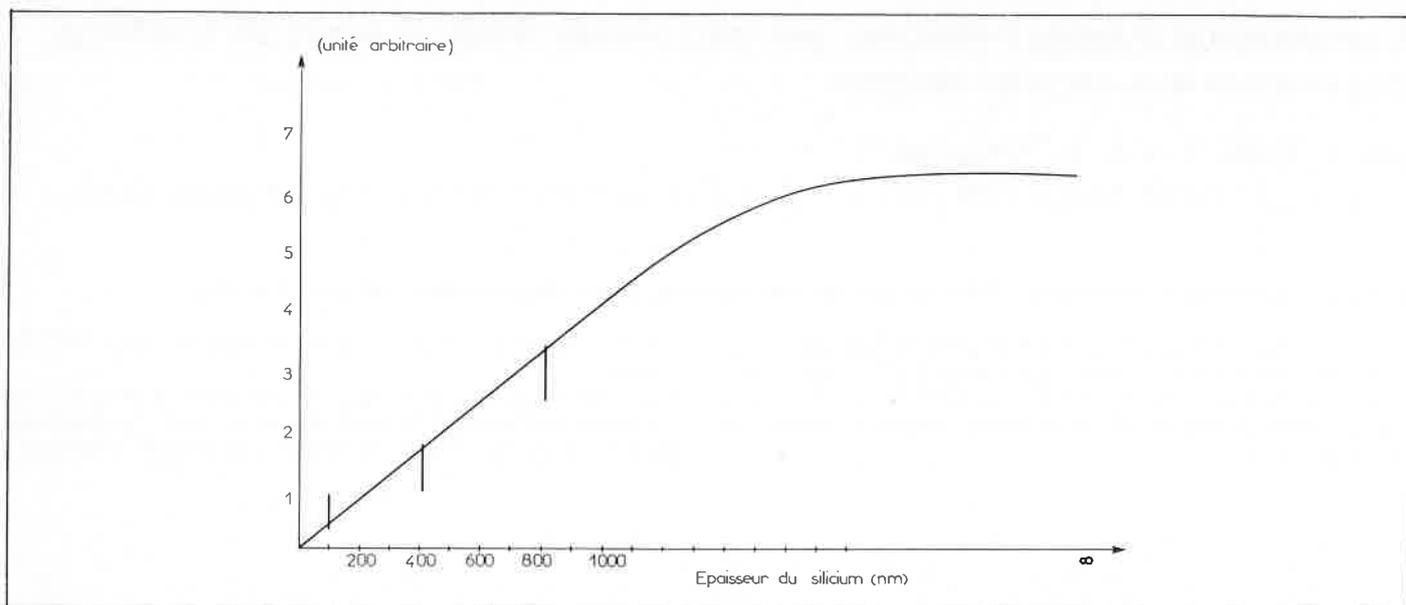


Figure 2. Amplitude du pic Raman en silicium en fonction de l'épaisseur du silicium.

Image secondaire

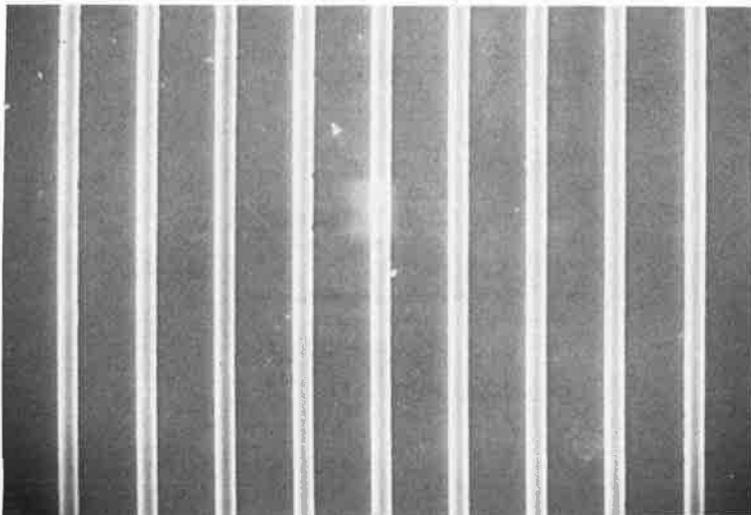
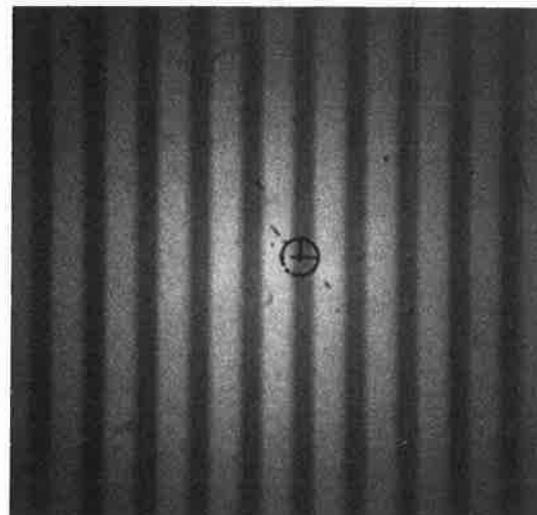
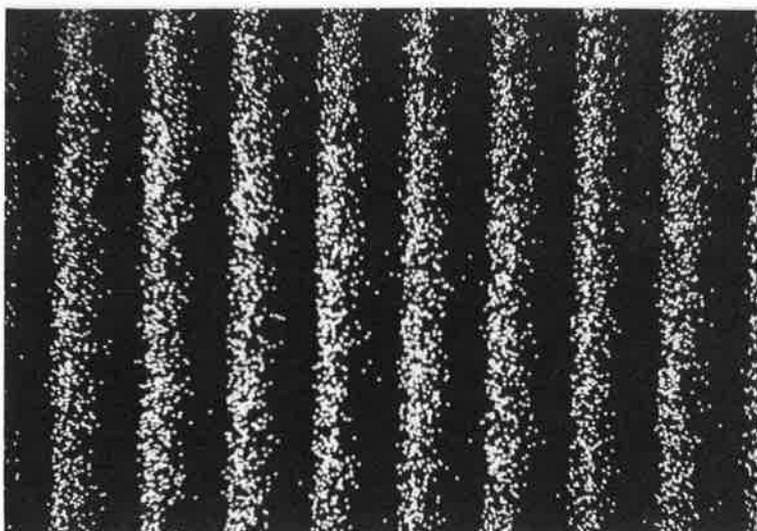


Image lumière blanche (transmission)



MEB



Microsonde

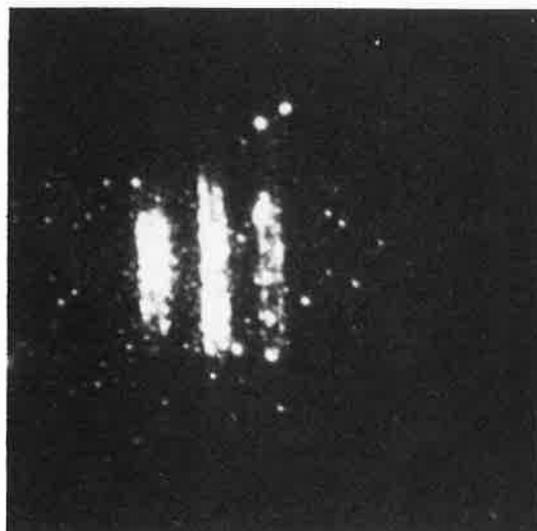
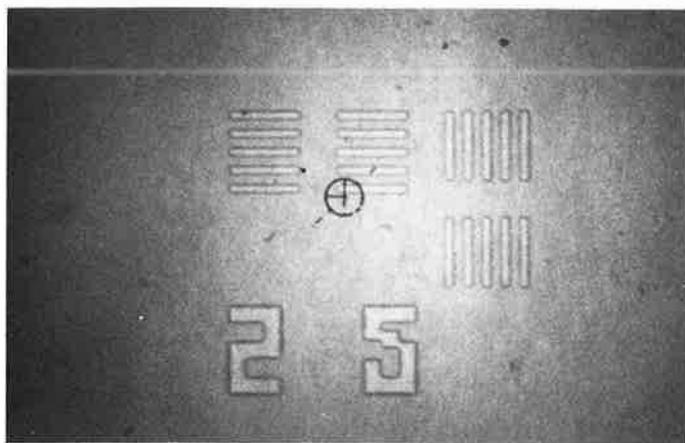


Image X Si $k\alpha$ ($\lambda = 7,126 \text{ \AA}$)

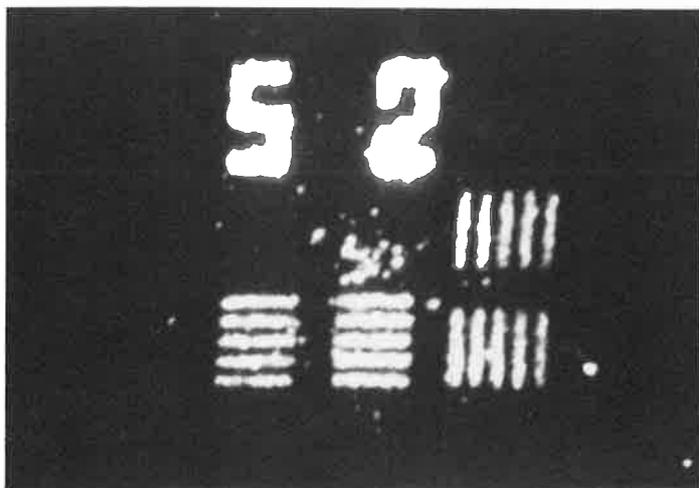
Image Raman (523 cm^{-1})

Figure 3. Imagerie X et Raman de bandes de silicium de largeur 3μ espacées de 7μ (substrat : corindon)



Lumière blanche (transmission)

100 μ



Fluorescence ($1\ 000\ \text{cm}^{-1}$)

Figure 4. Photographie de motifs de résine réalisées sur microsonde Raman.

matériau. L'image de la raie Raman à $523\ \text{cm}^{-1}$ montre par contre que les bandes sont du silicium. A cause de la petite taille des motifs il n'a pas été possible de faire l'image Raman avec l'éclairage annulaire, ce qui explique que l'on ne voit un contraste que sur la partie centrale de la photo, correspondant à la surface du spot d'analyse.

Discussion des résultats

La microsonde Raman et la sonde de Castaing donnent des images du silicium avec une résolution comparable en première approximation, on observe sur les deux photographies un élargissement notable de la bande de silicium. Notons enfin que la microsonde Raman permet de dire que l'élément silicium est sous forme de silicium cristallisé alors que la sonde de Castaing montre peu de contrastes entre du silicium pur et de l'oxyde de silicium par exemple.

2. Ces mêmes bandes recouvertes de 100 nm de SiO_2 thermique

Le deuxième échantillon était identique au précédent, mais le silicium présentait en surface un oxyde de 100 nm. La sonde de Castaing montrait la présence d'oxygène aussi bien dans les barreaux de silicium que dans le substrat d' Al_2O_3 . Il est donc impossible de savoir, quant au signal oxygène, quelle est la contribution de SiO_2 et celle de Al_2O_3 . La méthode n'est pas adaptée.

La microsonde Raman a été également infructueuse : le pic des liaisons Si-O était trop faible.

3. Des motifs de résine HPR 104

Le dernier échantillon concernait la visualisation de motifs de résine HPR 104. Il n'a pas été trouvé en sonde de Castaing d'élément en concentration suffisante pour faire une image. En effet l'hydrogène n'est pas détectable et la mesure du carbone est très délicate sur les appareils classiques.

En microsonde Raman, nous avons dû nous contenter d'une image de fluorescence présentées sur la figure 4.

Conclusion

La mole et la sonde de Castaing sont deux outils voisins, complémentaires pour l'imagerie des couches minces utilisées lors de la fabrication des circuits intégrés. La microsonde X a l'avantage de donner un signal pour tout matériau (à l'exception des éléments légers). La microsonde Raman présente l'avantage de donner une information sur la liaison chimique, donc à la fois la nature de l'élément comme la microsonde X, mais aussi son état chimique.

Raman, photoluminescence and cathodoluminescence as complementary small area analytical techniques

J. N. Ramsey (D/286 B/300-41C, IBM-Corporation Hopewell Junction, N.Y. 12533, USA)

Raman, photoluminescence et cathodoluminescence comme techniques complémentaires pour l'analyse de petites zones

La cathodoluminescence (CL) a été utilisée dans le passé pour la caractérisation des composés phosphorescents et a été étendue à d'autres matériaux dans les 15 dernières années. Notre intérêt pour cette technique, chez I.B.M., a été suscité par ses possibilités comme moyen de caractérisation de petites zones pour les circuits intégrés, complémentaire des travaux de la sonde électronique de microanalyse et de diffraction des rayons X/électrons. Quelques-uns des problèmes et résultats de la CL ont été présentés par Marty Mitchell et moi-même à la conférence MAS, à Miami Beach et à Boston (1, 2).

Le micro-Raman est une technique de caractérisation de petites zones pour lesquelles sont obtenues des informations sur la liaison atomique/moléculaire. Il se révèle être une extension naturelle de notre répertoire des techniques d'analyses complémentaires des petites zones et surfaces (3).

Cet article explore les possibilités et avantages de la technique micro-Raman (particulièrement de la Mole de Jobin-Yvon) et étend ses opérations dans le domaine de la photoluminescence (PL) en

comparant, avec la CL, les mêmes échantillons. Des exemples : nitrure de bore, MgO, Al₂O₃ (avec additions d'alliage), codérite (alpha et mu), films minces de garnets, sont exposés et discutés.

Similitude et différence de ces techniques sont également discutées.

(1) J. N. Ramsey et M. J. Mitchell « Cathodoluminescence studies of various Aluminas at low kV »; Late news paper, 11th Ann. Conf. Microbeam Analysis Society, Miami Beach, FL (août 1976).

(2) M. J. Mitchell et J. N. Ramsey « Difficulties of interpreting cathodoluminescence spectra of bulk and thin film ionic materials », présenté à Microbeam Analysis Society Meeting, Boston, MA, août 1977; VIIIth International Conf. on X-Ray optics and microanalysis.
 (3) J. N. Ramsey, « Micro-Raman, photoluminescence and cathodoluminescence as complementary techniques »; Late news paper at Microbeam Analysis Society, Annual Meeting, San Antonio, TX (15 août 1979).

Introduction

Boron nitride would be a difficult material for small area analysis by microprobe as the X-ray emission wavelengths are so long. Thus optical spectroscopic techniques with a small beam are very attractive. There are at present two excitation modes, viz. laser with a microscope to focus the light, or an electron beam. There are at present two emissive modes possible, namely Raman (which is related to IR, and therefore to molecular bonding) and photoluminescence (PL)/cathodoluminescence (CL) (which sees electron band/gap/trap energies).

All Raman and photoluminescence (PL) were made using the Mole, which has been described in detail earlier in this workshop. Raman scattering is related to the same vibrational modes seen in IR, but is

seen as the difference (Delta) between the wave number of the mode and the wave number of the laser line, this Delta being in the visible. The laser line is selected and filtered through either a blue or green narrow bandpass « spike » filter to get either the Ar Blue (20 492 cm⁻¹; 487.9 nm) or Ar Green (19 436 cm⁻¹; 514.5 nm). These filters lose their effectiveness about 100 nm outside their center point and it is necessary to use a broad band-pass filter, centered about either 487.9 nm or 514.5 nm in tandem with the « spike » filter to eliminate the rest of the argon spectra above a Delta of about 3 500 cm⁻¹. One can readily convert Delta to wavelength for any laser line : figure 1 shows conversion curves for the Ar Blue and the Ar Green.

Cathodoluminescence (CL) measurements are made with a 1/4 meter Jarrell-Ash monochrometer attached to the optical microscope on

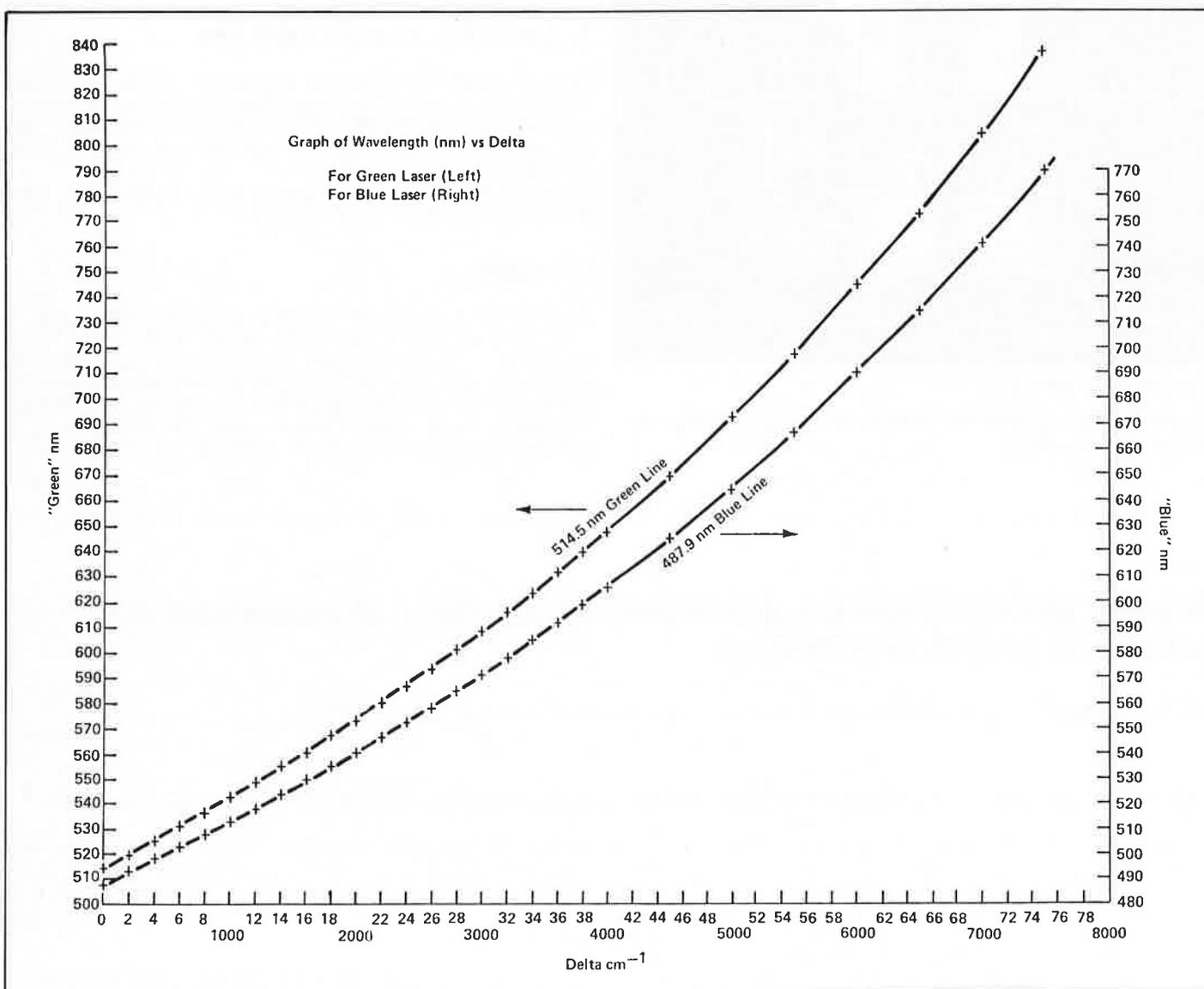


Figure 1.

an Applied Research Laboratory electron microprobe following the design of Knisely, Laabs and Fassel (1). It is possible to work with a 2-3 μ beam. CL studies have been reported elsewhere (2, 3). Photoluminescence and cathodoluminescence must be interpreted in terms of the electron band gap/trap/defect structure of the atoms and therefore are influenced by many things, e.g. temperature, Vegard's Law, stress, quasi-particles, and even trace quantities of transition elements.

Applications

While the talk showed applications of these three optical spectroscopy techniques in seven materials (See abstract), only two will be discussed here because of space constraints.

Alpha and Mu Cordierites

Alpha and Mu cordierites are magnesium aluminum silicate crystalline phases which can precipitate from various complex ceramic or mineral systems. While they are listed as identical composition ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$), they are different crystal structures according to the ASTM and JCPD cards (the Alpha being a « stuffed » orthorhombic and the Mu being a « stuffed » hexagonal Beta quartz structure). Another small area characterization technique is required because :

- 1. The crystals encountered in microstructures are usually smaller than X-ray diffraction spatial resolutions (even our 10 μ m with a Rigaku Denki Microdiffractometer).

- 2. Their compositions wouldn't be differentiated by X-ray spectroscopy in SEM or electron probe microanalyzer. Figure 2 shows the PL and CL of Alpha and Mu cordierites. The main feature in PL is in a sharp doublet at 694-695 nm which is luminescence from an impurity level (optical emission showed ~ 2000 ppm Fe) similar to the Cr^{3+} ruby laser line in Al_2O_3 . There are variations between α and μ in the smaller peaks, with the most prominent difference being the 686-688 in the α : this would allow identification and mapping of α vs. μ crystallites larger than 1-2 μ . The poorer resolution CL spectra do not reveal differences between α and μ , but do reveal the impurity luminescence rising out of the broad CL peaks.

Gadolinium-gallium garnets

Garnets constitute a wide class of materials. Our main interest in these materials is for magnetic bubble memories, which are built with an epitaxial layer of magnetic garnet grown on a non-magnetic garnet substrate.

$Gd_3Ga_5O_{12}$ has become a largely universal substrate material and is grown commercially in single crystals, 6-8-10 cm in diameter and are processed and handled like Si for semiconductor devices. Raman of a 1978 $Gd_3Ga_5O_{12}$ substrate is shown in figure 3 and is seen to be a rich spectrum. The extremely intense lines suggested that they might not be Raman lines but may indeed be photoluminescence lines. This figure includes the use of Argon Green (top) and Argon Blue (bottom) and as Raman line location are independent of the frequency of the incoming light, it is possible to separate and assign values to the Raman and photoluminescence (PL) peaks. In the talk,

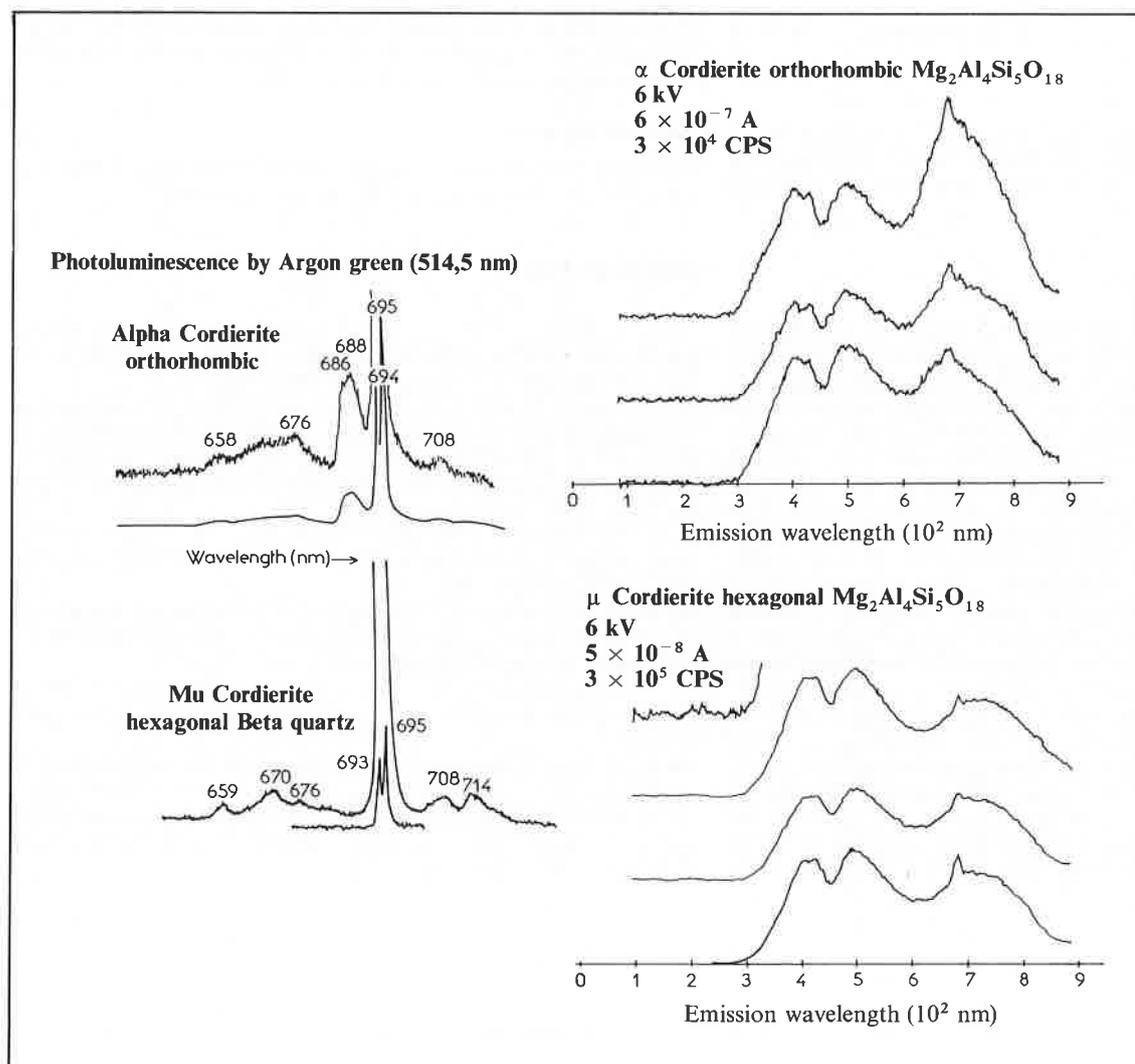


Figure 2.

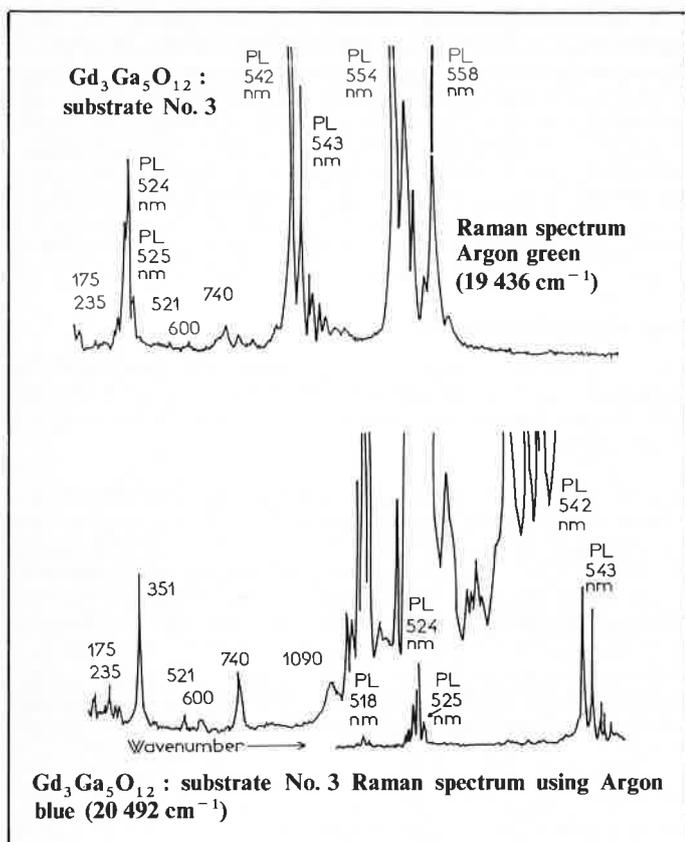


Figure 3.

I showed the wide variations in Raman and PL with different garnets, so that Raman and PL will be useful techniques to characterize small areas which show variations in magnetic properties, for example.

Discussion and plans

It will require a great deal more spectral and chemical analysis and understanding to establish the limits of PL and CL, e.g. while photoexcitation is controlled by selection rules (and exceptions), excitation by an electron beam is not. This is the first thought on the reason that BN and MgO show CL but not PL, because we aren't populating the excited state. It is evident with the impurity luminescence of $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$ and cordierite : Fe that the peak/background of PL on the Mole is superior, to that of CL. This may be inherent in the two processes, but may also be mainly due to the wide differences in the optical spectrometers in the two systems, viz. 1 meter, with concave holographic grating and stray light rejection on the Mole vs. 1/4 meter, with flat grating on the ARL microprobe (this difference would certainly account for the better resolution on the Mole). The trade-off is time, for the PL spectra are ~ 45 min. each vs. ~ 2 min. each for the CL spectra. I will shortly be installing a Tracor-Northern DARSS rapid scan spectrometer for both CL and PL, which will allow the faster luminescence rise and fall times to be followed, and will allow signal averaging. Charles Needham, who uses our Mole for organic Raman analysis primarily has already added a Nicolett 535 Signal Averager. In addition, the needs for lower temperature have long been noted, and the problems of cold stages for the ARL microprobe and the Mole are being

addressed. Commercial lasers further into the UV are being explored to extend the range of PL to shorter wavelengths. As seen in figure 3, PL can be unique whereas CL, with its lower resolution at present isn't a qualitative technique for identifying a material (3).

We plan to follow-up with further work on α and μ cordierites, including detailed X-ray diffraction. α and μ , of the same composition but with different crystal structures (α is orthorhombic and μ is hexagonal β quartz); the structures themselves are highly distorted (« stuffed ») and give the same « d » spacings with the exception of one line. The line intensities are different, however, indicating differences in structure factors, which in turn are related to the location/distribution of the atoms on the diffracting planes. This may be the key to molecular bonding relating to the marked differences in the Raman scattering from the two materials.

Conclusion

We've seen a « pot pourri », a « bouillabaise » of examples of the information possible by using these three complementary small area techniques. The use of an electron microprobe for the CL offers the secondary advantage of doing X-ray analysis on the same region. Another complementary small area technique is microdiffractometry which can allow a full X-ray diffraction phase and stress analysis on regions as small as 8-10 nm in diameter (Walker, ref. 4).

There are other exciting possibilities for stress analysis in certain materials in 1-2-3 nm diameter region because, e.g. in Si, the Raman peak (520.2 cm^{-1}) splits into a triplet under uniaxial stress (Anastassakis, ref 5) and the Cr^{3+} luminescence line shifts under stress in Al_2O_3 (6) and MgO (7). Raman, photoluminescence and cathodoluminescence provide excellent small area characterization techniques to complement X-ray diffraction and electron probe micro analysis in many classes of materials.

Acknowledgements

I appreciate the assistance and discussions of Fran Adar of ISA, Tim Carr, Charles Needham and George Walker of IBM.

Bibliography

- (1) R. N. Knisely, F. C. Laabs and V. A. Fassel « Analysis of rare Earth materials by cathodoluminescence spectra excited in an electron microprobe », *Analy. Chem.*, 1969, **41**, 50-2.
- (2) J. J. Mitchell and J. N. Ramsey « Difficulties of interpreting cathodoluminescence spectra of bulk and thin film ionic materials », presented at Microbeam Analysis Society Meeting, Boston, MA, (Aug. 1977); for inclusion in Proceedings of VIII International Conf. on X-ray optics and microanalysis.
- (3) J. N. Ramsey, « Cathodoluminescence : A « new » surface characterization technique for ionic materials », FACSS Meeting, (Nov. 1978), Boston, MA.
- (4) G. A. Walker and C. C. Goldsmith, « Determination of strain in $10 \mu\text{m}$ spots using a microdiffractometer », *16 Anal. Proc. IEEE Reliability Physics*, 1978, p. 56.
- (5) E. Anastassakis et al. « Effect of static uniaxial stress on the Raman spectrum of silicon », *Solid State Comm.* V8 (15 Jan 1970) p. 133.
- (6) L. Grabner, « Spectroscopic technique for the measurement of residual stress in sintered Al_2O_3 », *JAP V 49* (Feb. 1978) p. 580.
- (7) A. Boyrivant and E. Duval « Broad band luminescence in $\text{MgO} : \text{Cr}^{3+}$ — relaxed level and emission process », *J. Physics C : Solid State Phys.* 1979, **VII**, 439.

Raman microscopy of synthetic fibres

par G.D. Ogilvie and L. Addyman (ICI Fibres, Harrogate, North Yorkshire, G. B.)

Microscopie Raman de fibres synthétiques

Des défauts dans les filaments textiles, se produisant lors du filage en phase fondue, amènent la réussite de la fabrication des fibres synthétiques de bonne qualité. La gravité du problème des défauts dans les filaments augmente en fonction de la vitesse croissante de production et de la diminution du diamètre des filaments. L'analyse de tels défauts et leur élimination est d'une importance primordiale pour le fabricant.

Les défauts dans les filaments peuvent être classés suivant leur origine :

1. Inclusions, dans le filament, de particules contaminant le polymère utilisé :

1.1. Contamination « interne » par des substances faisant partie de la formule du polymère ou produites pendant la polymérisation;

1.2. contaminations « externes » par des substances variées, acquises pendant les managements des matériaux.

2. Des hétérogénéités morphologiques produites dans les filaments pendant le filage ou l'étirage.

La microsonde Raman à laser Mole est un nouveau et important instrument pour l'identification de particules contaminant les fibres filées en phase fondue et la détermination de leur origine. Plusieurs exemples seront donnés.

La microsonde Mole a fourni des informations nouvelles sur la structure moléculaire et la morphologie localisée d'un filament filé en phase fondue. Quelques expériences consacrées à l'étude de l'ordre et de la géométrie moléculaire dans des filaments de polyéthylène téréphtalate seront décrites.

Des limitations théoriques et expérimentales seront exposées succinctement.

The prime consideration of a manufacturer is the continuing satisfactory and trouble-free production of a good quality product. This is especially true in the manufacture of consumer textiles from synthetic fibres produced by spinning from the molten polymer. Defects or breaks in the textile filaments can seriously interrupt or interfere with the production process and impair the quality and appearance of the textile product.

Typically the textile yarn is composed of about thirty filaments spun and wound together. For economic reasons recent technology has increased the spinning speeds from about 1 200 metres/minute to speeds in the region of 6 000 metres/minute. At the same time the diameters of the individual filaments have decreased to 5-20 μm . The elimination of filament breaks caused by particulate contamination of the polymer has become increasingly more important when the contaminant can form a substantial proportion of the material flowing through the spinneret. This has led to the development and application of more sophisticated methods for detecting and analysing such particulate contaminants so as to eradicate them. Special assemblies of filters with the spinning pack remove particulate matter down to the 5 μm size range. The lives of these assemblies (as measured by the rate of increase in pressure within the spinning pack) have considerable significance in the production economics. Accordingly the analytical tools must function in the sub-5 μm range. In the past particulate contaminants have been distinguished by their filterability or particle size. The classical methods of optical microscopy have also provided invaluable information. But characterisation of its chemistry is usually necessary to identify the material and establish its source. In ICI for some time we have used a laser microprobe in conjunction with an emission spectrograph to define the elemental compositions. The Raman microprobe Mole is now providing molecular information from which the contaminant and its origin can be identified.

Filaments defects can be classified according to their origin :

1. Inclusions in the filaments arising from particulate contamination of the feedstock polymer;

These can be sub-divided :

1.1. « internal » contamination from substances present as part of the polymer recipe or produced during the polymerisation,

1.2. « external » contamination from miscellaneous substances acquired during the materials handling processes;

2. Morphological inhomogeneities produced in the filaments at spinning or drawing.

A filament break caused by an inclusion is shown in photo 1. In this

work it is usual to examine the broken filaments under normal and polarised white light (photo. 2). Note the swelling of the filament towards the break and the birefringent streak.



Photo 1.



Photo 2.

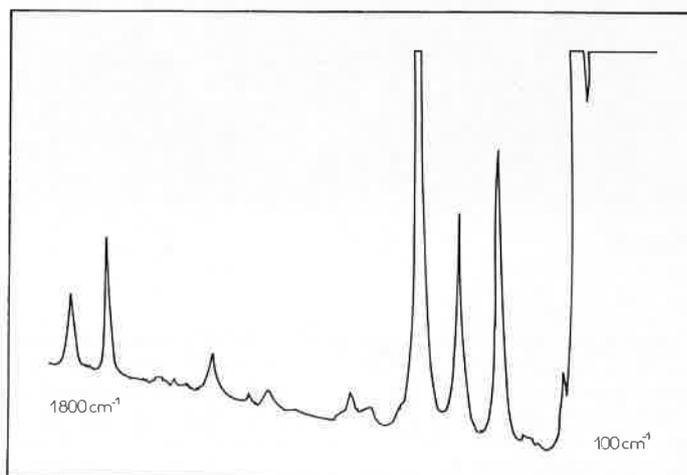


Figure 1.

The inclusion which caused the break was identified from its Raman spectrum as titanium dioxide (Figure 1). Its distribution along the filament was studied from the Raman image at 140 cm^{-1} (photo. 3).

The titania forms part of the polymer recipe, its function being to reduce the lustre of the textile yarn. With the development of surface coated titania in recent years the tendency of the TiO_2 to form agglomerates has been much reduced. However the reactor conditions sometimes lead to the breakdown of these surface coatings, deposits form on the spinneret (photo. 4) and these cause the broken filaments.



Photo 3.

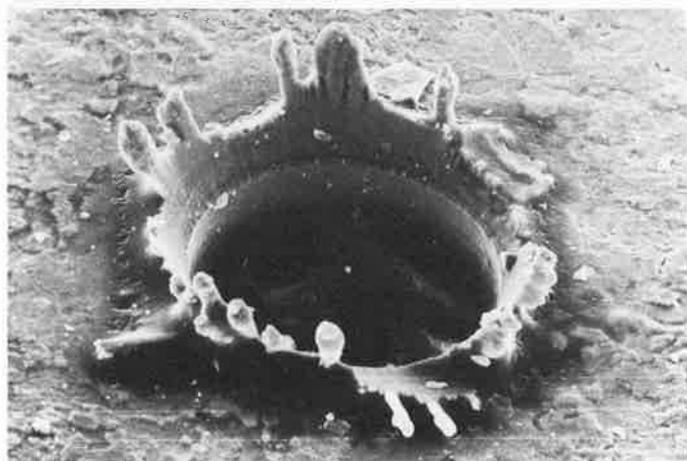


Photo 4.

Figure 2 shows Raman spectra obtained on the Mole of such deposits. They distinguish normal polyester polymer, degraded polymer, TiO_2 and the surface coating. The characteristic spectrum of carbon should be noted. A particular advantage of the Raman microprobe in this work has been its ability to identify and characterise carbon. This has enabled us to distinguish carbonaceous residues produced in the thermal degradation of polymer from the activated carbons used in the process.

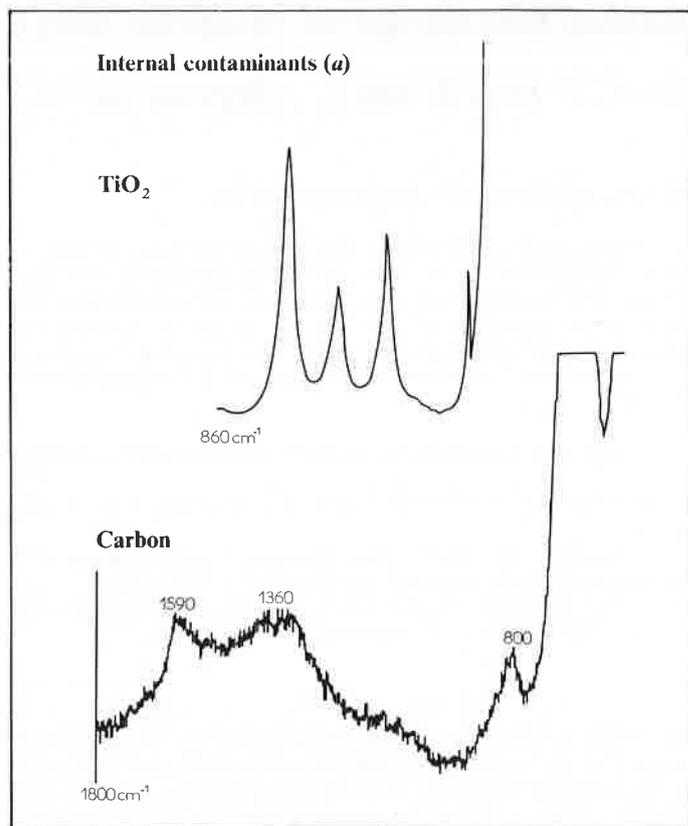


Figure 2. a.

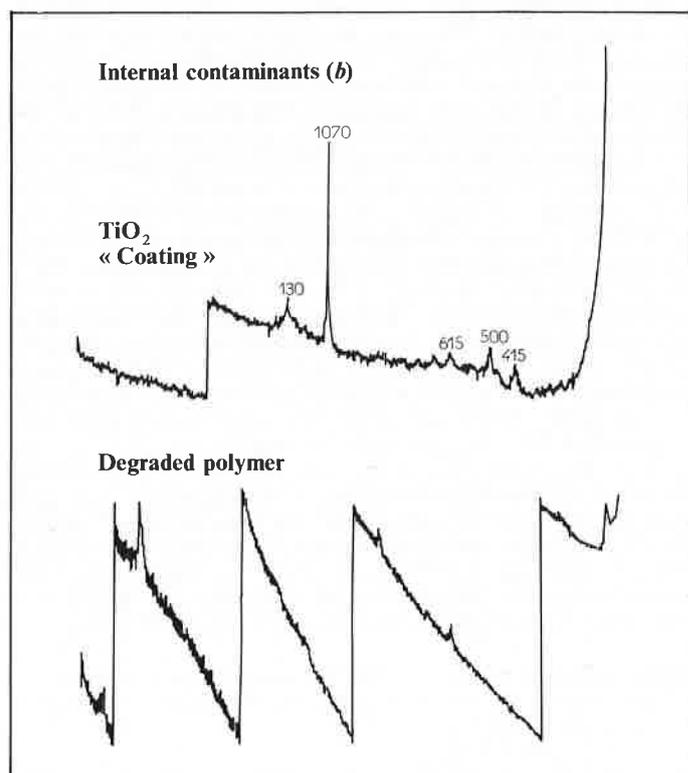


Figure 2 b.

It is particularly vulnerable during the stages which involve handling the raw materials and intermediates. In theory any form of « external » contamination might be encountered. In practice the materials most frequently observed include *packaging materials*

(cellulose derivatives, polyolefines, polyvinyls, insulation materials, fibreglass, asbestos) and *miscellaneous debris* (workers' clothing, air-born dust).

Mole spectra of such particulates found in our own work are shown on figures 3.

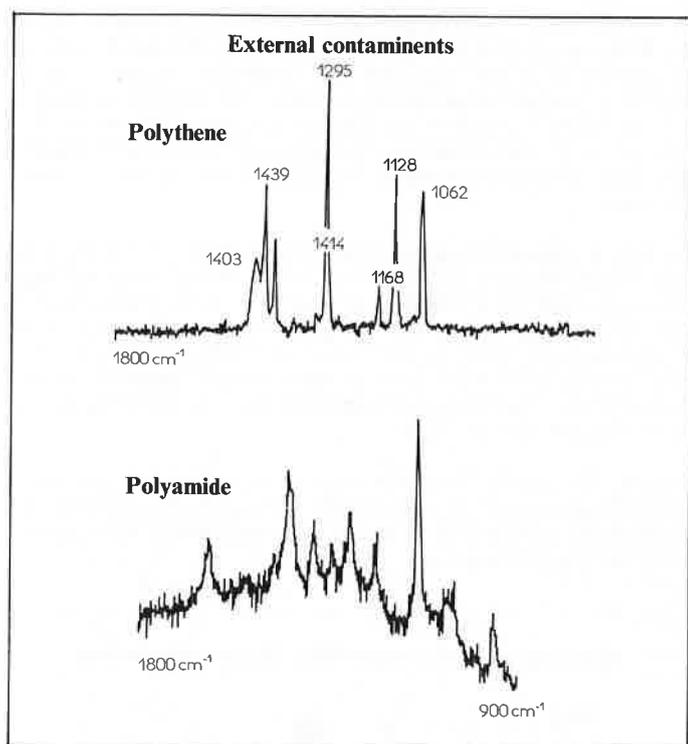


Figure 3 a.

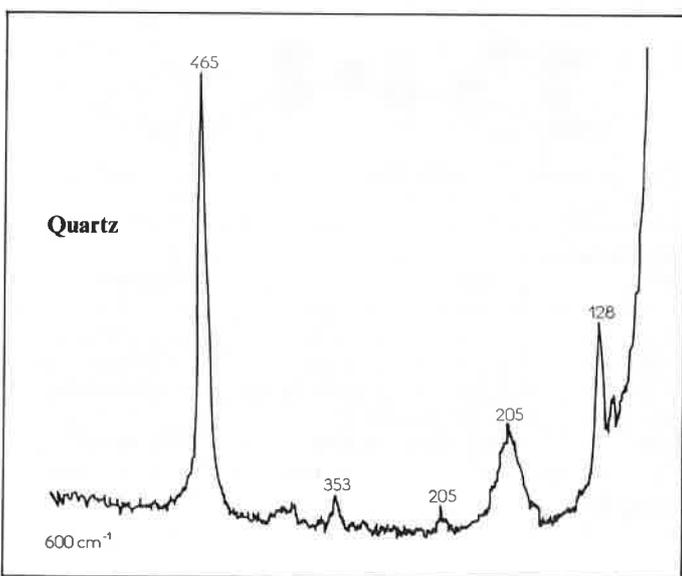


Figure 3 b.

A major problem in obtaining Raman spectra of these contaminants has been fluorescence, the bugbear of Raman spectroscopy. However the Raman microscope has shown that fluorescence is sometimes localised and also degraded locally by continuous irradiation with the laser beam. Using the Mole in the imaging mode we have been able to locate fluorescent and non-fluorescent areas within the same, otherwise homogeneous, sample and obtain useful spectra (photo. 5 et figures 4).

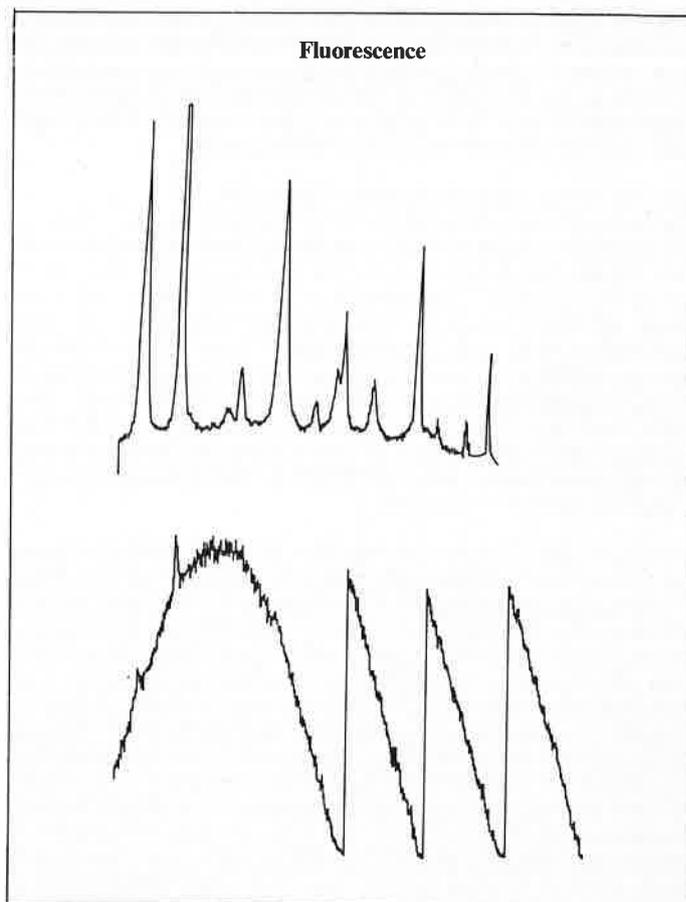


Figure 4.



Photo 5.

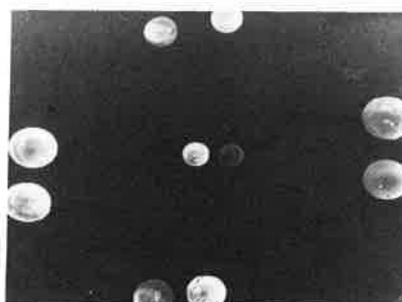


Photo 6.



Photo 7.

However there have been samples from which we could not obtain a spectrum, even after continuous laser irradiation for 24 hours or more. Photo. 6 shows a spherical contaminant isolated from a polyester yarn and photo. 7 shows its fluorescent image on the Mole. Other spectroscopic technics have revealed that it is a sulphonated vinyl benzene polymer viz, an ion exchange resin.

This has been a notable failure for the Mole !

Fluorescence will continue to be a problem in the study of thermoplastic polymers which contain localised areas of degradation. This has inhibited our work on polymer gels which are a major source of « internal » contamination in fibre-forming polymers. These gels are formed by cross-linking mechanisms and they encompass a wide range of compositions. From relatively normal polymer networks which are colourless and soluble they range to highly cross-linked networks which are amber in colour and only swell in solvents. The characterisation of these gel particles is of particular importance to us since they are deformable and will pass through the spinning pack assemblies and the spinnerets but still impair the quality of the yarn.

Our knowledge of the Raman spectra of these gels is still developing but we have made some progress. When looking at photo. 2 we noted a birefringent streak along the polyester filament. The band-width of the Raman carbonyl band at $1\ 730\text{ cm}^{-1}$ recorded with the laser spot focused within the streak is significantly narrower than that recorded with the laser spot focused in the non-birefringent areas. This indicates the streak contains polymer with a higher degree of crystallinity. Polymer within the streak also showed the abnormal solution properties associated with gel and we reason that the higher crystallinity is produced by the strains experienced by the gel particles during their flow and deformation through the spinning assemblies and in the molten threadline. Another explanation is annealing of the gel within the reactor or melt pool. There is still much work to be done in this area of polymer spectroscopy to establish the spectra-structure correlations of cross-linked polymer networks.

For characterising the morphology in oriented polymers such as synthetic fibres, however, Raman spectroscopy is invaluable. When considering the polyester gels I referred to the measurement of crystallinity from the carbonyl band-width. This is greater the less crystalline the polymer and it is associated with departures from planarity of the benzene rings. Figure. 5 shows the good correlation between the Raman measurements, on the Mole, and measurements of density.

To improve the mechanical properties of the fibre it is stretched or drawn during production to orient the molecules so that the chain

axes are preferentially oriented towards the fibre axis rather than being at random. In order to understand the properties of the fibres it is necessary to study the conformation of the molecule and the chain orientations and the ways in which these vary when the fibre is subjected to the stretching and shrinking processes of the textile science. The Raman spectrum can provide this information if polarised radiation is used.

Such orientation measurements have been well described by Ward and Bower at the University of Leeds and there will not be time to develop the theoretical treatment here. Briefly the complex Raman scattering function simplifies for polymers with uniaxial symmetry such as fibres. For a fibre the Raman scattering depends on the distribution of orientations only through $(\cos^2\theta)$ and $(\cos^4\theta)$ where θ represents the angle between the molecular chain axis and the draw direction.

We have been studying the orientation in filaments of polyethylene terephthalate using the band at $1\ 616\text{ cm}^{-1}$. When comparing data obtained on the Mole with data obtained on another spectrometer with conventional optics, the values of the orientation functions obtained on the Mole are much less than the expected values. We believe these errors are caused by scrambling of radiation by the beam-splitter in the Mole. I welcome any views on such polarisation measurements with the Mole.

Despite this problem the Raman spectrum does provide good information about the molecular geometry in filaments of polyethylene terephthalate. Come useful spectra-structure correlations are listed in figure 6.

Molecular geometry in pet fibres. Raman correlations

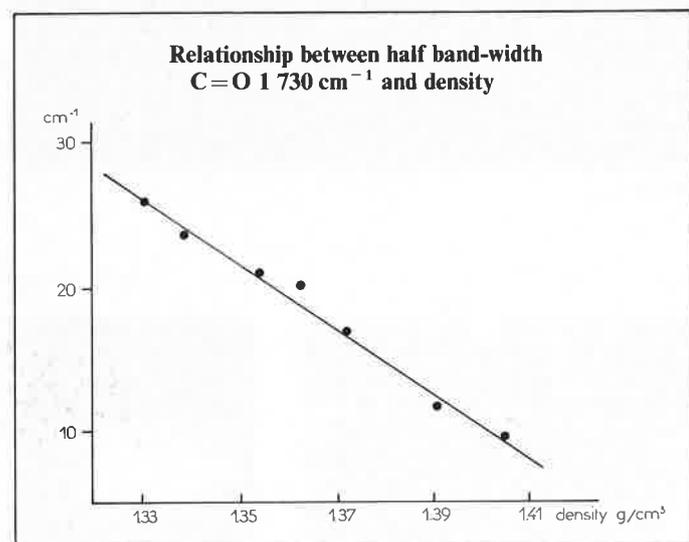
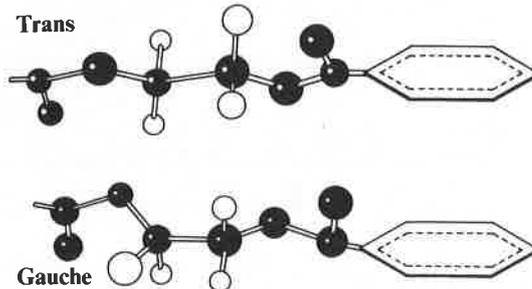


Figure 5.

Raman band cm^{-1}	Mode	Response
1 730	C=O stretching	crystallinity
1 616	ring C—C stretching	Orientation only
1 120	ring C—H in-plane bending	conformation
1 097	C—O stretching	+ orientation
886	glycol CH_2 rocking	orientation

Figure 6.

Bibliography

- (1) A. J. Melveger, Laser-Raman study of crystallinity changes in PET. *J. Poly. Sci.*, 1972, **10**, 317.
- (2) J. Purvis and D. Bower, Molecular orientation in PET by means of Laser-Raman spectroscopy., *J. Poly. Sci.*, 1976, **14**, 1461.
- (3) I.M. Ward, The measurement of molecular orientation in polymer by spectroscopic techniques, *J. Poly. Sci., Poly. Symp.*, 1977, **58**, 1.

Application of the micro Raman spectrometer Mole to the analysis of thin layer chromatography fractions.

par J. v. Czarnecki et H. W. Hiemesch

(Materialprüfstelle der Bundeswehr, Erding, RFA)

Application de la microsonde Mole à l'identification semiquantitative des additifs des matériaux plastiques.

L'analyse d'un matériau plastique inconnu ou défectueux est souvent liée à la nécessité d'identifier des additifs tels que les stabilisateurs des antioxydants.

L'analyse classique, chromatographie liquide-spectrométrie de masse, ne peut généralement être appliquée car plusieurs additifs, souvent utilisés, ne pénètrent pas dans la colonne de séparation. Pour ce type de substances, la combinaison Mole-plaques CCM (plaques de chromatographie sur couches minces) offre une méthode rapide et assez simple pour l'identification semiquantitative.

La méthode proposée a été testée et utilisée avec des plaques CCM commerciales sans indicateur de fluorescence et avec la Mole dans un mode « image monocanal ». La zone intéressante des plaques CCM est illuminée avec un rayon laser défocalisé (diamètre d'environ 30 μ) utilisant un objectif de grande ouverture ($\times 100$) et non le dispositif d'éclairage annulaire. Des substances peuvent ainsi être identifiées jusqu'aux concentrations inférieures à 10 μ g dans le spot. Pour des concentrations inférieures à 50 μ g (5 μ g/mm), il est nécessaire d'utiliser une technique simple d'enrichissement pour obtenir un spectre identifiable. Des informations quantitatives et semiquantitatives peuvent être obtenues.

In our laboratory at the Material Testing Center in Erding, we developed a method to identify additives in unknown plastic samples by combining the capabilities of the Mole with thin layer chromatography (TLC). In general, the standard analysis GC-MS that is normally used cannot be applied because various substances often decompose below 350 °C, or because they have high boiling points and do not penetrate the gaschromatographic separation column. But the low concentration level of these highly effective additives in multicomponent mixtures requires a separation for detection and quantification. The TLC is the method used in such cases for its good separation performances, quantitative analysis capabilities, and ability to detect low concentrations of samples. In addition to these features, it is an inexpensive method and easy to use. However, since identifying substances in thin layer spots with reference plates, color reactions and covered distances proved time consuming and unreliable, a great deal of work was carried out to enable analysis of these spots by infrared spectroscopy. A good compilation of data in this respect was acquired by Grassili, *Progress in infrared spectroscopy*, vol. III (New York : Plenum Press, 1967). It is a quite complicated procedure to scrape the spot on the silica and then to enrich the substance in order to make it suitable for analysis in IR spectroscopy. Using micro-IR techniques, the empiracle detection limit is between 10 and 50 μ g. A loss of substance caused by the transfer technique TLC-plate-KBr must however be considered.

Raman spectroscopy provides the simple possibility of analyzing these spots directly on the developed TLC plate, because silica is a poor Raman-scattering substance.

It is obvious that for the detection of low level concentrations, the TLC plate has to be free of any fluorescence indicator. For this purpose, we use the commercial plate Merck 5721 KG 50.

Because TLC fractions cannot be localized by fluorescence suppression in the uv light, we have made use of a reversible color reaction with iodation. The TLC plate is held in iodine vapor, whereupon a yellow-brown shading immediately occurs. The color reaction will normally disappear within a few minutes. This process can be speeded up in a heated drying oven. An increase of fluorescence caused by stable chemical reactions between the iodine and the adsorbed substance may at times persist. Therefore, it is frequently advised to develop different spots simultaneously using the same eluent solvent so that the covered distances will be equal and can be compared. After developing, one half of the TLC plate is protected by a glass plate and the other half is held in the iodine vapor, giving sufficient information regarding the position of all substance fractions on the protected side.

The lowest detection limit of a thin layer spot examined directly was specified at 10-50 μ g/10 mm² spot area, which conforms to the Mole's 0.3-1 % detection limit of a substance in a mixture.

Thin layer spots of lower concentrations can be enriched for Raman-spectroscopic detection. The substance is eluted at the front of a solvent which is put on the TLC plate with capillaries at opposite sides of the spot. An enrichment factor up to 100 with resulting spot areas of typically 0.05-0.3 mm² can easily be attained. Using this technique, TLC spots below 1 μ g can be detected.

Due largely to its high sensitivity and easy sample positioning, the micro Raman spectrometer Mole fully meets the requirements for examination of these small areas.

Quantitative results can be obtained by comparing the peak intensities in the spectrum with the covered TLC-spot areas. They are only semiquantitative because the concentration distribution is not uniform.

Our work specializes in the field of plastic additives, but this method can certainly be used in combination with other TLC applications.

Figure 1 shows the results of an analysis of a real polymer extract. The plasticizer is identified as Di(2-ethylhexyl) phthalat (c. reference

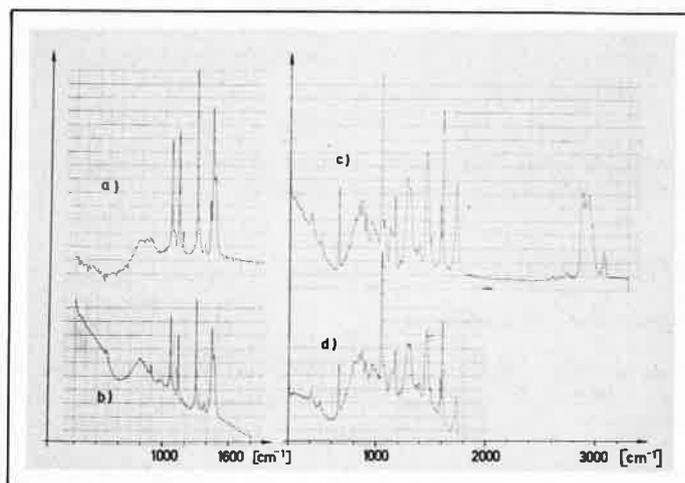


Figure 1.

spectrum, *d*. TLC spot). There is additionally an alkane in the extract that might be a low molecular polyethylene or a crystalline paraffin wax (*b*. TLC spot, *a*. reference spectrum of polyethylene).

The next extract (Figure 2) contains a paraffin oil made out of a foil of Opanol®. The sharp lines have disappeared (*a*. TLC spot, *b*. reference spectrum paraffin oil). The same plasticizer as in the first extract was used in this polymer (*c*). Di(2-ethylhexyl) phthalat is a product with a wide applications range.

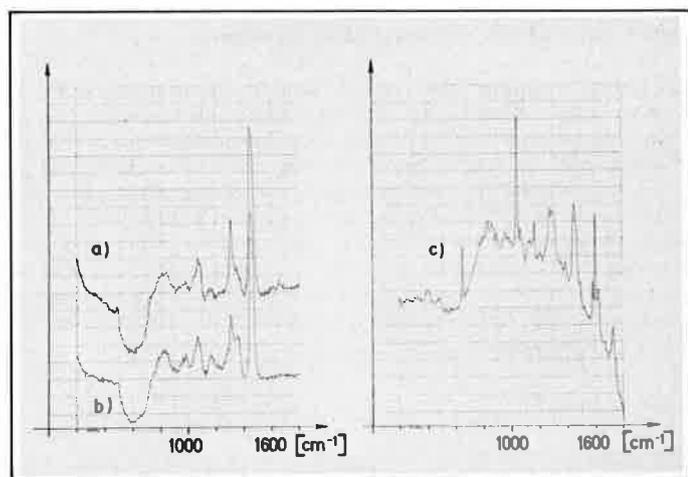


Figure 2.

The analysis of a waterhose is shown in figure 3. Besides the paraffin oil (*e*), Mesamoll® can be identified. The chemical formula is given. As it consists of molecules with different chain lengths $(CH_2)_n$, a thin layer chromatographic separation takes place. Having mainly used

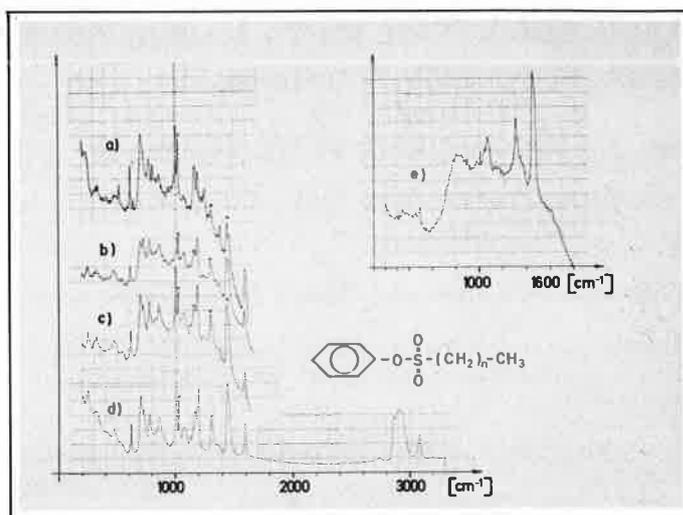


Figure 3.

petrolether as an eluent solvent, molecules with increasing chain lengths therefore moved faster. Mesamoll® can be detected in different spots on the TLC plate (*a-c*. TLC spots, *d*. reference spectrum Mesamoll®). The changes in the spectra are caused by various chain lengths.

It has thus been shown that Raman spectroscopy with the Mole can be applied to the analysis of TLC fractions down to low concentrations. We believe it is a powerful and versatile tool highly suitable to use along with other techniques (GC-MS and IR). We will be adopting this method to study problems such as aging of additives, additives in oil and plastics, and extracts of matrix materials of unknown fiber compound preprags.

Some possibilities of Raman microprobe in cement chemistry

par M. Conjeaud et H. Jaeschke-Boyer *

(Lafarge, Laboratoire de recherches, 78190 Trappes et * Jobin et Yvon, Laboratoire d'application, 91150 Longjumeau, France)

Quelques possibilités de la microsonde Raman en chimie des ciments.

La microsonde Raman a été utilisée avec succès pour obtenir les spectres Raman in situ de cristaux d'alite et de bélite dans deux clinkers industriels. Des différences importantes ont été observées, et celles-ci sont comparées à la composition chimique de ces alites et bélites donnée par la microsonde électronique.

L'étude des deux autres phases des clinkers (C_3A et aluminoferrites de calcium) et celle de l'hydratation ont été abordées. L'application de

la microsonde Raman pour le C_3A et les aluminoferrites de calcium semble peu intéressante (du fait de l'influence néfaste du fer présent dans le C_3A des clinkers). Par contre, malgré les difficultés rencontrées dans l'étude de l'hydratation, les quelques résultats obtenus montrent que la microsonde Raman devrait permettre d'obtenir des informations sur les hydrates formés lors de la prise des ciments qu'aucune autre méthode ne peut fournir.

This paper relates the results obtained in cement chemistry and published in a cement specialized review (1).

Expérimental

Samples and preparation

Small samples (100 mg are largely sufficient) of pure C_3S , β - C_2S , C_3A , C_6A_2F , C_6AF_2 and C_2F * were prepared by high temperature synthesis.

For β - C_2S only, 1% B_2O_3 by weight, was used as a stabilizing agent.

* $C = CaO$, $S = SiO_2$, $A = Al_2O_3$, $F = Fe_2O_3$

Two industrial clinkers were studied : one a special white cement clinker, the other ordinary portland cement clinker.

In order to be able to obtain Raman spectra of alite, belite **, C_3A and calcium aluminoferrite in these clinkers, polished sections were prepared.

In order to study calcium silicate hydrate (C-S-H) three types of samples were prepared :

1. synthetic C-S-H (I) at C/S = 1 obtained by chemical reaction in solution between Na_2SiO_3 and CaO, and extensive washing to eliminate Na_2O (< 1% by weight remaining).

** alite and belite are the name given respectively to the impure C_3F and C_2F present in a clinker.

2. pure C_3S hydrated for 11 days in solution (water/ C_3S = 10) at 60 °C.
3. paste of ordinary portland cement hydrated for 7 weeks at water/cement ratio of 0.5.

In the latter case, a polished section was prepared as for the clinkers.

For the present work, only one of the possible modes of the Mole was used : the spectrometer Raman mode.

Results and discussion

We have limited our study to some possibilities offered by the Raman microprobe and have thus attached principal importance to the symmetric stretching vibration of SiO_4 which occurs between 800 and 900 cm^{-1} .

C_3S and alite

Pure triclinic C_3S sample shows four main lines, very well separated at 813, 845 and 885 cm^{-1} (figure 1). The line of highest intensity is at 845 cm^{-1} which is characteristic of C_3S . The lines at 813 and 885 cm^{-1} appear as satellites. Four other satellites of smaller intensity can be distinguished at higher frequencies, in agreement with Handke (2).

The Raman spectrum of monoclinic alite present in the white clinker sample is shown on figure 2. As could be expected, because of disorder introduced by foreign ions present in this alite (see table 2), the broadening of silicate lines is observed : all four C_3S lines are just apparent. The maximum remains 845 cm^{-1} , but a new line, with nearly the same intensity is detected at 832 cm^{-1} . This is not likely to

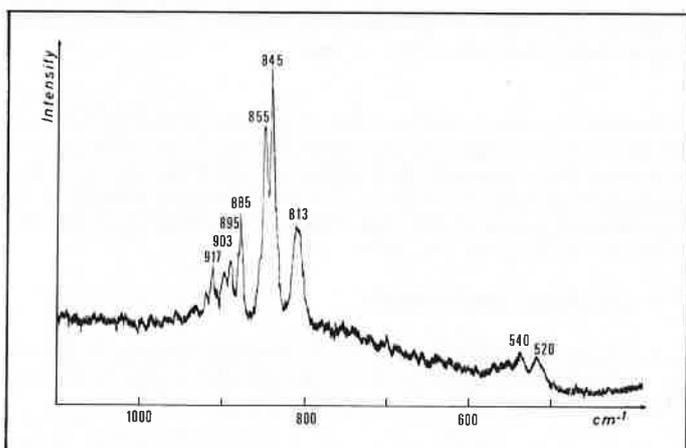


Figure 1. Raman spectra of pure triclinic C_3S

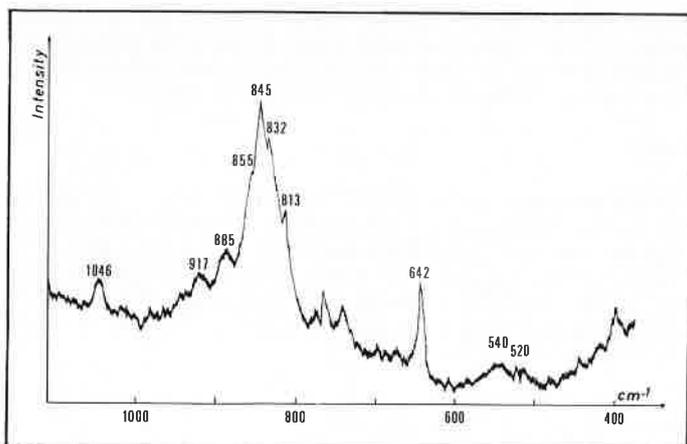


Figure 2. Raman spectra of alite in white cement (size of analysed crystal : 5 × 6 μm).

belong to the allotropic form of this alite (monoclinic), because our Raman spectrum of a synthetic monoclinic C_3S does not show 832 cm^{-1} line.

It is possible that a better structural order is associated with larger crystals. Thus, we selected alite crystals in the white clinker of very different sizes and shape (more or less elongated) and measured their spectra. No significant differences were detected, except perhaps for a slight increase in the general intensity of lines with increasing crystal size.

Turning to alite in ordinary Portland cement clinker (figure 3) further broadening of the silicates lines, as might be expected considering the larger quantity of foreign ions present, did not occur (see table 1).

Table 1. Foreign ions present in alite

	% present in alite of :	
	white clinker	ordinary Portland clinker
Fe	0.06	0.34
Al	0.4	0.54
Mg	0.3	0.68
S	0.03	0.02
K	< 0.05	1.49
Na	< 0.05	0.12

However, we observed :

1. an intensification of the 832 cm^{-1} « alite » line which becomes the strongest line in the spectrum.
2. a very strong background with a maximum around 750 cm^{-1} .

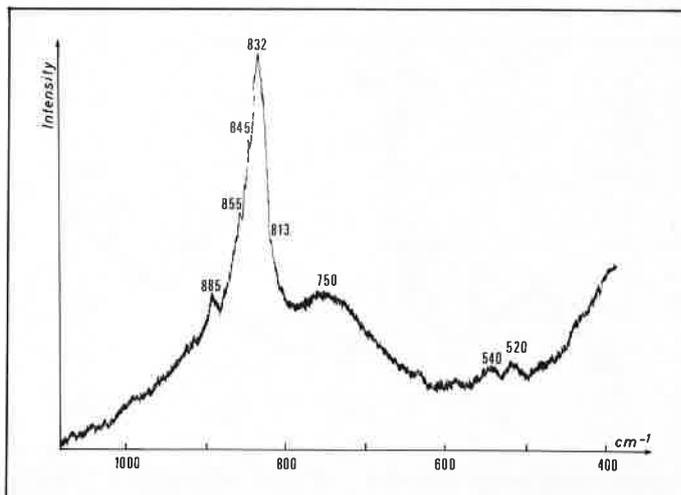


Figure 3. Raman spectra of alite in ordinary Portland cement (size of analysed crystal : 6 × 13 μm).

The same difficulty of explaining the appearance of the 832 cm^{-1} line remains. Once again it cannot be due to an allotropic effect, since alite in this clinker is rhombohedral, and a spectrum recorded on a synthetic rhombohedral alite does not show this line.

Nor is the appearance of the 832 cm^{-1} line due to a simple disorder effect because we examined a spectrum of highly ground pure C_3S . It shows very strong line broadening : the four $\nu_1 - SiO_4$ lines are no longer visible, but the maximum remains at 845 cm^{-1} (figure 4).

By contrast, the reason for the appearance of a broad band with a maximum near 750 cm^{-1} is easier to explain. It is certainly due to the Fe^{3+} present in alite in ordinary Portland cement.

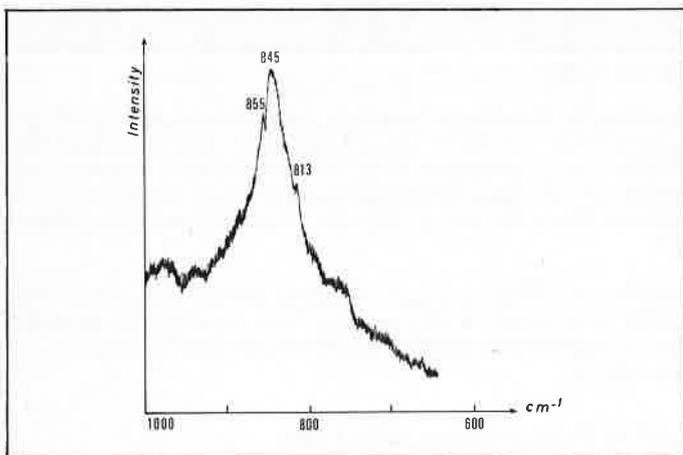


Figure 4. Raman spectra of pure triclinic C_3S after intensive grinding

A further check was made on the effect of crystal size on the Raman spectrum for alite. Apart from a general increase in intensity of lines with increasing crystal size (as observed with the white clinker) no other significant effect was evident.

C_2S and belite

The Raman spectrum of our sample of $\beta - C_2S$ stabilized by 1% B_2O_3 is shown in figure 5. It is in very good agreement with the one given by Handke (3). The main lines ($\nu_1 - SiO_4$) are the same as for C_3S : 848 and 860 cm^{-1} which is characteristic of $\beta - C_2S$.

The belite in the white clinker, in spite of foreign ions which it contains (see table 2) gives a spectrum very similar to $\beta - C_2S$ stabilized by B_2O_3 . The 860 cm^{-1} line remains the line of highest intensity and the line broadening is very slight; the main lines remain

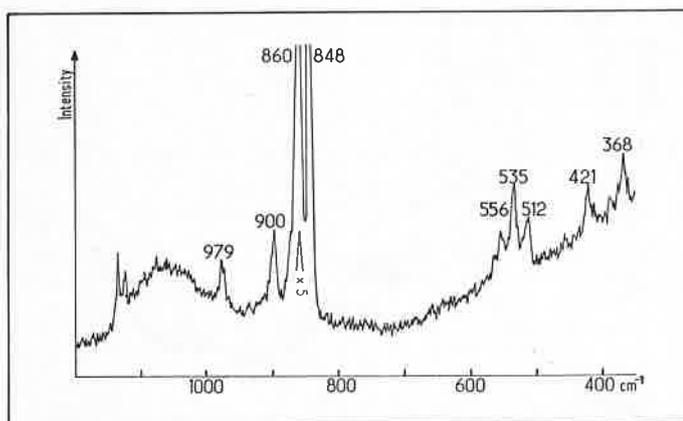


Figure 5. Raman spectra of $\beta - C_2S$ stabilized by 1% B_2O_3

Table 2. Foreign ions present in belite of the two clinkers

	% present in belite of :	
	white clinker	ordinary Portland clinker
Fe	0.12	0.66
Al	1.0	0.95
Mg	0.13	0.33
S	0.05	0.05
K	0.23	1.49
Na	0.14	0.12

well separated. Only in some of the crystals analysed was the simultaneous disappearance of $\nu_4 - SiO_4$ triplet (556, 535, 512 cm^{-1}) and the 900 cm^{-1} line noticed.

As could be expected from the much larger quantity of foreign ions present, the Raman spectra of belite in ordinary Portland cement are much more affected (figure 6). We observe :

1. strong broadening of silicate lines which are not always separated, and a decrease of the 860 cm^{-1} line, which reduces to the same height as the 848 cm^{-1} line. Such a transformation can be attributed to disorder, since the same effect was found after strongly grinding $\beta - C_2S$ stabilized with B_2O_3 .
2. a very strong background with a maximum at 740 cm^{-1} . This band can be attributed to the presence of Fe^{3+} in the structure.

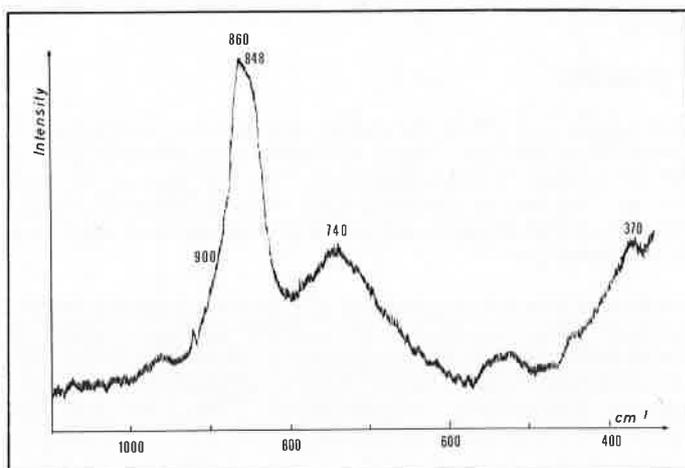


Figure 6. Raman spectra of belite in ordinary Portland cement (size of analysed crystal : $15 \times 15 \mu m$)

As for alite, we did not find for belite a significant difference between different sized or shaped crystals, either in white cement clinker, or in ordinary Portland clinker. By contrast, it must be pointed out that the Raman spectra show for C_2S a much smaller sensitivity to impurities effects than C_3S , result which confirms what was obtained by I.R. on synthetic $\beta - C_2S$ (4).

C_3A and calcium aluminoferrite

C_3A exhibits a simple spectrum, with fine lines, wherein the line at 761 cm^{-1} corresponds to the stretching vibration of the Al-O bond and the line at 508 cm^{-1} correspond to its deformation (5).

Calcium aluminoferrite spectra show only broad bands with maxima around 750 cm^{-1} although the samples used were well crystallized as verified by X-ray diffraction.

Relatively few spectra were recorded for C_3A in clinker, because the quantity of Fe^{3+} in solid solution (which reaches 2% even in white clinker) produces a result very similar to the aluminoferrite spectrum with a single large band centered on 750 cm^{-1} .

C-S-H

The Raman spectrum of synthetic C-S-H (1) at C/S = 1 exhibits only on line rather broad and not very strong, at 670 cm^{-1} (figure 7). It is probably due to the symmetric stretching motion of the Si-O-Si bridges (6). And it occurs at the same energy as in the rankinite $Ca_3Si_2O_7$. This observation suggests the possibility that C-S-H (1) contains mainly pyrosilicate groups ($Si_2O_7^{5-}$) as found by Gard and Taylor (7) for C-S-H (7).

The absence of Si-O stretching frequencies should be compared with what is observed for sheet silicates (8).

C-S-H (7) Raman spectra obtained from powdered hydrated C_3S were not exploitable. Only one weak line at 850 cm^{-1} appeared on

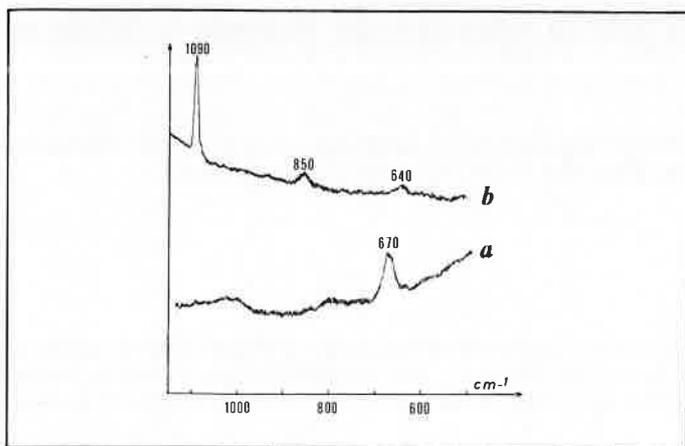


Figure 7. Raman spectra of two C-S-H :

(a) synthetic C-S-H (1)

(b) type III C-S-H in a cement paste

some spectra. It corresponds to the symmetric stretching vibration of SiO_4 . But it is probably due to unhydrated C_3S , included in the analysed volume, although the C-S-H coating on the C_3S grains must be rather thick ($\approx 1 - 2 \mu\text{m}$), after 11 days hydration at 60° .

In order to avoid this problem, we analysed C-S-H directly in a cement paste, sufficiently aged (7 weeks) to have a substantial coating of C-S-H around the cement grains. Then, by examining a polished section of this cement paste, it was possible with the Raman microprobe to focus the laser beam onto the C-S-H alone. However, even under these conditions, we could only obtain the spectrum shown in fig. 7, with a 850 cm^{-1} line which cannot be attributed with certainty to C-S-H, since it might be due to subjacent C_3S .

The 1090 cm^{-1} line being a carbonation line, the only line which belongs undoubtedly to the C-S-H is the 640 cm^{-1} line. It occurs in the Si-O-Si symmetric stretching region. But a displacement with respect to the synthetic C-S-H (1) is observed. It might be due to additional Ca, Al and Fe present in C-S-H from hydrated cement paste. But it is worth notice too that the same displacement is observed for β -wollastonite $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$. This suggests that the analysed C-S-H (most probably type III C-S-H, because of the age of the sample and since we always focussed the laser beam as next to unreacted cement grains as possible) contains mainly $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ anions. And this result is in good agreement with those obtained by trimethylsilylation (9).

Again the absence of Si-O stretching frequencies should be compared with what is observed for sheet silicates (8). But the weakening of spectral bands observed with C-S-H in hydrated cement paste should be attributed also to the poor crystallinity of this C-S-H, as evident from X-ray diffraction.

Conclusion

The Raman microprobe has been applied successfully to the study of individual crystals of calcium silicates, both in white and gray

Portland cements. Important differences were detected between the two clinkers. Raman spectra of alite and belite in the white cement differ relatively little from pure phases. On the other hand, although belite absorbs more impurities in its structure than alite, Raman spectra of alite are more affected by impurities in both cements than belite spectra.

The Raman microprobe thus opens a new route, to direct information on structure and crystallinity of alite and belite in clinkers. Much may be learned by this technique, especially in conjunction with electron microprobe, about the influence of raw materials composition, firing and cooling of clinker... on alite and belite. It must also be pointed out that none of the problems encountered with gray Portland cements using standard Raman spectroscopy (10) arose in this study.

By contrast, the study of C_3A and calcium aluminoferrites in cement with the Mole does not seem very rewarding, because of the damping effects of iron in solid solution.

A more optimistic view may be taken for hydrate study. It is not as straightforward as it is for anhydrous silicates. More work must be done to find out the best conditions to enhance spectra. But afterwards, the Raman microprobe will give information on structure of C-S-H in hydrated cement paste on a crystal chemical scale with up to-day was impossible to obtain (for example about « inner » and « outer » hydration products). Furthermore, it is interesting to point out, especially for hydrate study, that all experiments can be performed under any desired atmosphere, neither vacuum nor conductive coating being needed as in electron microprobe.

Finally, it must be said that only some applications of the Raman microprobe in cement chemistry were explored, we did not look, for example, at admixtures or carbonation nor at the possibility of differentiating between thaumasite and ettringite in a hydrated cement paste or mortar, all areas in which the Raman laser microprobe could be very useful.

Bibliography.

- (1) M. Conjeaud and H. Boyer, *Cem. Concr. Res.*, 1980, **10**, 61.
- (2) M. Handke, M. Cichocinska and W. Ptak, *Siliconf*, 461, Budapest (1977).
- (3) M. Handke and W. Ptak, *Ceramurgia International*, 1978, **4**, 75.
- (4) J. Bensted, *Cem. Concr. Res.*, 1979, **9**, 97.
- (5) O. Henning, *The Infrared spectra of Minerals*, Ed. V. C. Farmer, Mineralogical Soc. Monograph 4, London (1974).
- (6) P. Tarte, M. J. Pottier and A. M. Procès, *Spectrochim. Acta*, 1973, **29 A**, 1017.
- (7) J. A. Gard and H. F. W. Taylor, *Cem. Concr. Res.*, 1976, **6**, 667.
- (8) W. B. White, I. R. and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial minerals, Acad. Press, New York (1975).
- (9) L. S. Dent Glasser, E. E. Lachowski, K. Mohan, and H. F. W. Taylor, *Cem. Concr. Res.*, 1978, **8**, 733.
- (10) J. Bensted, *J. Am. Cer. Soc.*, 1976, **59**, 140.

Étude de catalyseurs d'hydrodésulfuration par la microsonde Raman « Mole »

par E. Payen et J. Barbillat *

(Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman, C.N.R.S., Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex et * Laboratoire de catalyse hétérogène et homogène, ERA 458, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex)

Study by the Raman microprobe of hydrodesulfuration catalysers

Among the modern means of investigation, Raman spectroscopy appears to be a technique permitting the characterisation of catalytic masses: Co/Al₂O₃, Co, Mo/Al₂O₃, and their interaction with sulfur containing reagents.

First of all we discuss the chemical state of Mo and Co at the surface of alumina from the point of view of model catalysers. Later we present studies concerning the sulfuration of a sample by a mixture of H₂/H₂S.

Le but de ce travail est de montrer l'apport original de la spectroscopie Raman et plus particulièrement de la microsonde pour l'étude de catalyseurs d'hydrodésulfuration. Nous présentons ici les résultats obtenus pour le précurseur oxyde dont la méthode de préparation a déjà été décrite (1).

L'emploi de la microsonde Raman Mole nous permet de ne pas utiliser une cellule tournante et d'éviter cependant une dégradation thermique de l'échantillon. En effet, cette technique travaillant avec une optique collectrice de la lumière diffusée, très ouverte, nous permet de réduire la puissance de la source excitatrice et d'utiliser une densité de puissance très faible au niveau de l'échantillon (de l'ordre de quelques mW avec la raie 514,5 nm d'un laser à Argon ionisé).

L'étude a d'abord porté sur la détermination de l'environnement du molybdène déposé sur alumine.

Sur le tableau I, nous présentons les relevés de fréquences obtenus pour des échantillons à teneur croissante en molybdène.

Tableau I. Fréquence Raman de catalyseur Mo/Al₂O₃

1 %	2 %	4 %	6 %	8 %	10 %	CaMoO ₄
						75
202	202					111
			220	220	219	142
						192
						206
						255
322	324					319
		332				
		356	355	361	361	
					377	
390	393					390
401						403
			570	572	566	
794	794					794
851	850					851
884	881	882	ep			884
			ep			
	940	955	954	ep	903	
				953	953	

Nous pouvons confirmer les travaux de Brown (2), c'est-à-dire présence de l'entité MoO₄²⁻ isolée pour des faibles teneurs en molybdène. Nous pouvons également remarquer qu'il ne s'agit pas cependant de la phase Al₂(MoO₄)₃ puisque ce composé présente une raie Raman à 1010 cm⁻¹ (3). Le molybdène occuperait donc préférentiellement à faible concentration les sites tétraédriques de l'alumine. Lorsque la teneur en molybdène augmente, nous observons des modifications dans le spectre Raman.

A 4 %, on observe le spectre correspondant à l'entité MoO₄²⁻, c'est-à-dire du molybdène dans les sites tétraédriques, mais également une raie large et dissymétrique à 950 cm⁻¹.

Pour des teneurs supérieures en Mo (8 %), nous observons alors une raie large non résolue dissymétrique à 954 cm⁻¹ et 3 raies de faible intensité à 566, 350 et 220 cm⁻¹.

Cette raie observée à 954 cm⁻¹ serait attribuable à un vibreur Mo-O_{2(i)} où le molybdène serait en position octaédrique et les oxygènes en position terminale. L'épaule à 903 cm⁻¹ serait alors corrélée à une vibration d'un groupement Mo-O_(i) où le molybdène serait dans un environnement tétraédrique et les oxygènes en position terminale. Si nous nous référons aux travaux sur les spectres de vibration des polymolybdates effectués par H. Vivier (4) de l'Université de Besançon, nous attribuons la raie observée à 560 cm⁻¹ à la vibration d'un groupement du type O(Mo)₄, O(Mo)₃ ou O(Mo)₅.

La raie à 220 cm⁻¹ pourrait être corrélée au mouvement de déformation du pont Mo-O-Mo. Des études ESCA (5-6) sur ces échantillons nous ont permis de montrer que le molybdène se répartissait en monocouche à la surface de l'alumine. Ce résultat, conjugué à nos résultats Raman, nous permet de supposer l'existence d'un polymère bidimensionnel.

Nous avons ensuite étudié le cobalt déposé sur alumine. L'absorption intense de ces échantillons rend difficile l'étude Raman.

Sur le tableau II, nous pouvons constater que pour des faibles teneurs en Co (1 et 2 %) on retrouve un spectre assez semblable mais non identique à celui du composé CoAl₂O₄. Ceci nous permet de confirmer l'étude ESCA, c'est-à-dire l'occupation préférentielle des sites tétraédriques de l'alumine sans pénétration dans le réseau.

On voit également que dans le cas de teneurs supérieures en cobalt, le

Tableau II. Fréquence Raman de catalyseur Co/Al₂O₃

Co/Al ₂ O ₃				Co ₃ O ₄	CoAl ₂ O ₄
1 %	2 %		6 %		
484	484	480	470	468	
			515	510	490
		521			515
527	527		612 (f)		609 (f)
			676	674	
690	689				689
					711 (ep)

spectre évolue. Pour 6 % en cobalt, nous obtenons un spectre correspondant à du Co en site tétraédrique et à du Co_3O_4 massif.

Étude de Co-Mo

Enfin, la dernière partie de ce travail sur catalyseurs modèles concerne le rôle du cobalt dans les précurseurs $\text{CoMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

L'étude a été menée sur des échantillons à teneur fixe en Mo (8 %) et à teneur croissante en cobalt. Une étude préliminaire du molybdate de cobalt a été nécessaire. Celui-ci peut exister sous différentes phases, en particulier :

- *b* : CoMoO_4 : stable aux températures ordinaires
- *a* : CoMoO_4 : métastable aux températures ordinaires

La phase *b* CoMoO_4 est constituée d'octaèdre CoO_6 et MoO_6 alors que la phase *a* est constituée d'octaèdre CoO_6 et de tétraèdre MoO_4 . Ces deux phases ont été synthétisées et vérifiées par cliché de R.X. Les spectres sont présentés sur la figure 1. Si la raie à 945 cm^{-1} du spectre de la phase *b* est attribuée à la vibration d'élongation $\text{MoO}_{2(\text{O})}$ où le molybdène est en position octaédrique, la raie à 938 cm^{-1} observée dans le cas de la phase *a* est attribuable à un vibreur de

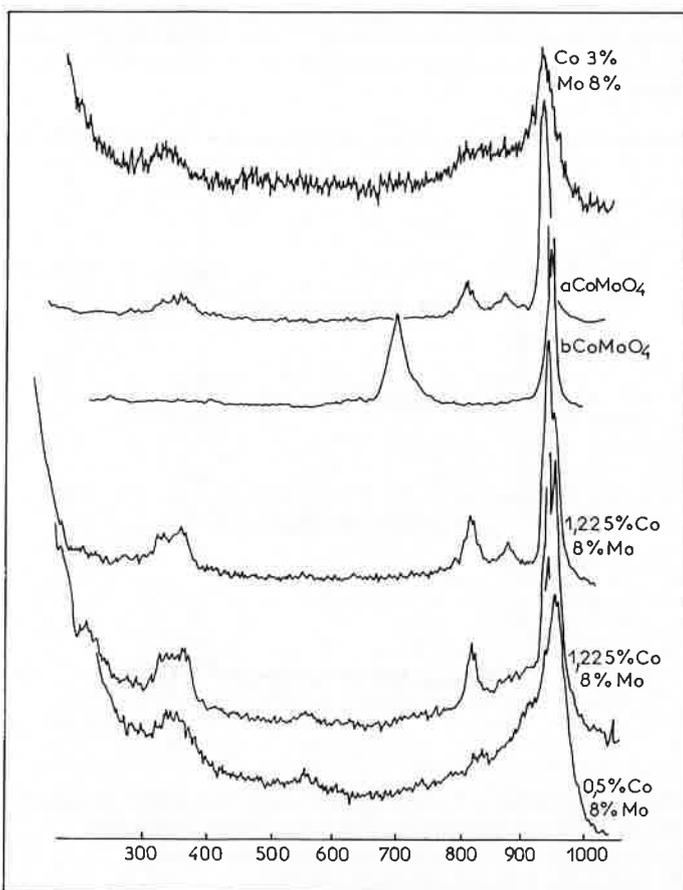


Figure 1. Spectre Raman de catalyseurs $\text{CoMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

type MoO_4 où le molybdène est en site tétraédrique. Quant à la raie observée à 700 cm^{-1} dans le cas de la phase *b*, elle peut correspondre à une vibration d'élongation des liaisons Mo-O longues de l'octaèdre (7).

Il est à noter que le spectre Raman ne nous permet pas de discuter l'environnement du cobalt.

Examinons maintenant les résultats obtenus pour les différents Co-Mo. Pour une teneur en Co de 0,5 %, nous observons un spectre semblable à celui observé pour un échantillon $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec un pourcentage de Mo compris entre 6 et 10, c'est-à-dire que le Co aurait un rôle nul ou négligeable sur la répartition du Mo à la surface de l'alumine.

Pour une teneur de 1,225 % en Co, nous observons un spectre intense et bien résolu. Ceci nous permet de supposer l'existence d'un composé défini, ce qui est d'ailleurs en accord avec les études thermogravimétriques qui supposaient une phase « CoMo_4 ». Le spectre obtenu dans ce cas présente des similitudes avec celui de CoMoO_4 phase *a* (raie à 938 cm^{-1}). Cette raie à 938 cm^{-1} correspondrait alors à la vibration d'élongation d'un groupement MoO_4 où le Mo serait au site tétraédrique. N'observant pas de raie caractéristique de l'environnement du cobalt, nous ne pouvons pas discuter le problème de sa localisation.

Nous pouvons également observer pour cet échantillon une raie à 950 cm^{-1} en corrélation avec une raie à 568 cm^{-1} et 220 cm^{-1} , c'est-à-dire qu'existerait également la phase polymolybdate.

Pour 3 % en cobalt, nous avons encore une raie à 938 cm^{-1} que nous avons attribuée à un vibreur Mo-O où le molybdène est en site tétraédrique. Cependant les raies sont élargies, nous pouvons penser que nous avons une entité bien définie et un peu de la phase polymolybdate.

Conclusion

La microsonde Mole peut donc être un moyen d'investigation supplémentaire pour l'étude de catalyseur. La suite de ce travail concerne l'étude de l'interaction de molécules sulfurées avec ces précurseurs oxydes. A cet effet, nous avons mis au point une cellule adaptable sur la platine de la microsonde. Elle nous permettra ainsi des études *in situ* de la sulfuration à différentes températures.

Bibliographie

- (1) E. Payen, J. Barbillat, J. Grimblot et J. P. Bonnelle, *Spectroscopy letters*, 1978, **11** (12), 997.
- (2) F. R. Brown, L. E. Makowsky et K. H. Rhee, *J. Catal.*, 1977, **50**, 162.
- (3) J. Medema, C. Van Stam, V. H. J. De Beer, A. J. A. Konings et D. C. Koningsberger, *J. Catal.*, 1978, **53**, 386.
- (4) H. Vivier, Thèse (Besançon), 1978.
- (5) J. Grimblot, J. P. Bonnelle et J. P. Beauvils, *J. Elect. Spect.*, 1976, **8**, 437 et J. Grimblot et J. P. Bonnelle, *J. Elec. Spect.*, 1976, **9**, 449.
- (6) P. H. Cord, P. Courtine et G. Pannetier, *Spect. Acta*, 1972, **28 A**, 1601.

Application de la microsonde Mole à l'étude de matériaux composites carbone-carbone

par Michel Couzi et Francis Cruege

(Laboratoire de spectroscopie infrarouge, L.A. CNRS 124, Université de Bordeaux I, 33405 Talence Cedex)

Application of the Mole in studies of carbon-carbon composite materials

Carbon-carbon composite materials are constituted from graphite fibers of high mechanical resistance, and from a carbon matrix which joins the fibers. The thermal and mechanical resistance properties of the material depend on the degree of graphite formation amongst the fibers and amongst the matrix. It is also well known that the Raman spectrum of carbon is greatly dependent on the degree of the structural

organisation. It was relatively simple to obtain spectra. With the Raman microprobe it was possible to measure *in situ* spectra of the carbon fibers and matrices in different composites. The object was to establish correlations between carbon molecular structure and the mechanical and thermal properties of the material. The recent progress obtained will be presented.

Introduction

Les matériaux composites carbone-carbone sont constitués par des fibres de carbone enrobées dans une matrice qui elle aussi est en carbone. Les fibres peuvent avoir des propriétés mécaniques différentes selon la texture du carbone qui les constitue : on distingue les fibres de haut module (haute résistance mécanique) constituées de carbone bien graphité, et les fibres de bas module dont le taux de graphitisation est moins élevé. Les propriétés mécaniques d'un composite carbone-carbone dépendent, bien entendu, à la fois des caractéristiques des fibres et de celles de la matrice, mais aussi de l'adhésion entre fibres et matrice. En fait, si la résistance mécanique d'une fibre augmente avec son degré de graphitisation, son adhésion avec la matrice diminue lorsque le taux de graphitisation augmente. Afin d'élaborer un composite ayant les propriétés mécaniques désirées, il est donc nécessaire de trouver la meilleure combinaison possible entre fibres et matrice.

Il est maintenant bien établi que les spectres Raman des carbones sont très sensibles à leur degré d'organisation (voir par exemple réf. 1 à 4). De plus dans les composites carbone-carbone, les dimensions des fibres et des espaces entre fibres occupés par la matrice sont tout à fait accessibles à la microscopie optique. Grâce à la conjonction de ces deux faits, la microsonde à effet Raman semble, *a priori*, être une technique de choix pour la caractérisation *in situ* des carbones de ces matériaux ; on devrait ainsi pouvoir établir des corrélations entre la texture des carbones et les propriétés macroscopiques d'un composite élaboré.

Afin d'illustrer les possibilités de la sonde Raman dans ce domaine, nous présenterons ici nos premiers résultats obtenus sur des composites carbone-carbone industriels. Ces expériences doivent être considérées comme des essais préliminaires, et leur analyse sera donc très succincte.

Résultats et discussion

La figure 1 représente les spectres Raman de fibres et matrices de carbone enregistrés *in situ* sur des matériaux composites industriels, grâce à la microsonde à effet Raman. Comme l'on pouvait s'y attendre (1), ces spectres sont très différents selon la nature du carbone intervenant dans le composite. On remarque, sur tous les spectres, la présence de trois bandes à 1 350, 1 580 et 1 620 cm^{-1} (cette dernière apparaissant en épaulement de la raie à 1 580 cm^{-1}), dont l'intensité relative varie d'un échantillon à l'autre. Pour une fibre de bas-module (figure 1 a), c'est la raie à 1 350 cm^{-1} qui est la plus intense, alors qu'elle devient très faible sur le spectre d'une fibre de haut-module (figure 1 c). On remarque également des différences notables entre les intensités relatives de ces raies pour le carbone des fibres et pour celui de la matrice d'un même composite (figure 1 b et 1 c). On note aussi l'influence très importante d'un traitement de

surface sur le spectre de la fibre de ce composite (figure 1 d). Enfin, signalons la présence vers 2 700 cm^{-1} d'un massif moins intense, mais dont l'allure dépend également de la nature du carbone (figure 1).

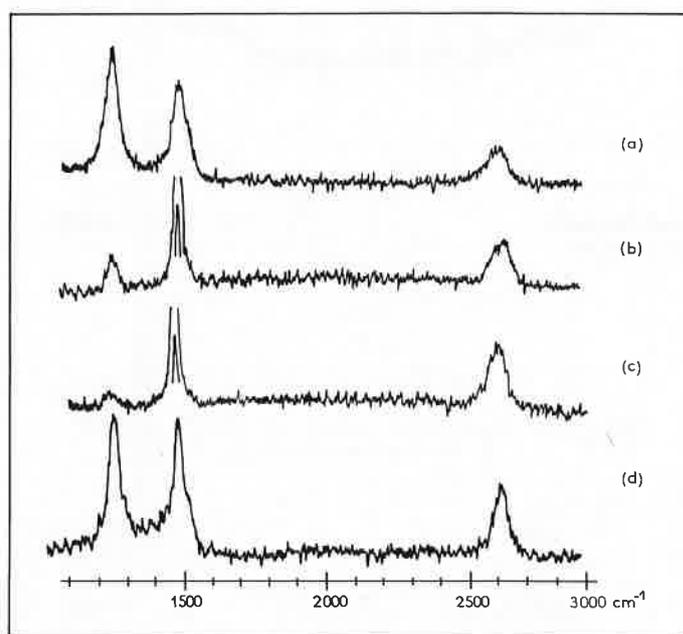


Figure 1. Spectres Raman de carbones enregistrés *in situ* sur des matériaux composites carbone-carbone industriels.

- a) Composite n° 1 : spectre d'une fibre de bas-module
- b) Composite n° 2 : spectre de la matrice
- c) Composite n° 2 : spectre d'une fibre (haut-module)
- d) Composite n° 2 : spectre d'une fibre après traitement de la surface.

Il est clair, sur ce résultat brut, que la spectroscopie Raman est un moyen pour caractériser *in situ* les composites carbone-carbone. Il reste néanmoins à bien comprendre les spectres de ces carbones, afin de pouvoir tirer un maximum d'informations.

Si l'on se réfère à des données antérieures tirées de la littérature (1 à 3), le spectre Raman d'un monocristal de graphite naturel ou d'échantillons de HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) présente deux raies fines à 42 et 1 581 cm^{-1} . Dans ces carbones très bien organisés, les dimensions des cristaux qui les constituent sont très grandes devant celles de la maille élémentaire, de sorte que les règles de sélection, dans l'approximation du vecteur d'onde nul ($\vec{K} = 0$), sont ici applicables. A partir de la structure bien connue du graphite

(groupe d'espace D_{6h}^4 avec $Z = 4$ atomes par maille), la théorie des groupes permet de prévoir le nombre et l'activité des phonons optiques du graphite à $\vec{K} = 0$:

$$\Gamma = 2 B_{2g} + 2 E_{2g} + A_{2u} + E_{1u}$$

Seuls sont actifs en Raman les deux modes E_{2g} , ce qui est en parfait accord avec l'expérience. Ils correspondent à des vibrations en phase (42 cm^{-1}) et en opposition de phase (1581 cm^{-1}) des atomes de carbone dans les plans graphitiques (1, 2). Les bandes observées sur le spectre Raman à plus hautes fréquences, entre 2400 et 3300 cm^{-1} , sont attribuées à des processus multiphonons (spectre Raman du deuxième ordre), correspondant à des harmoniques et combinaisons (2).

Lorsqu'on examine des carbones moins organisés, on note sur les spectres Raman la présence de la raie à 1581 cm^{-1} du graphite cristallisé, plus ou moins élargie et déplacée vers les hautes fréquences, mais aussi celle de nouvelles bandes vers 1350 et 1620 cm^{-1} , dont l'intensité augmente avec le désordre de la structure (2, 3). Nous retrouvons ces caractéristiques sur les spectres des composites carbone-carbone (figure 1). L'interprétation, actuellement admise, est que ces nouvelles raies sont dues à un effet Raman du premier ordre, induit par le désordre, et correspondraient aux maximums de la densité d'états à un phonon. Ainsi, dans les graphites mal organisés, les dimensions des cristallites ne peuvent plus être considérées comme étant infinies devant celles de la maille élémentaire, et l'on a une relaxation des règles de sélection. Maintenant sont actifs en Raman non seulement les modes de centre de zone correspondant à un vecteur d'onde nul, mais aussi des phonons à $\vec{K} \neq 0$, de sorte que le spectre Raman reflète la distribution de fréquence des phonons sur toute la zone de Brillouin (2, 3).

D'autre part, une relation empirique (3) a été établie entre la valeur du rapport d'intensité des raies à 1350 et 1580 cm^{-1} , et la dimension des cristallites constituant le carbone. Il faut noter, toutefois, que

cette relation n'exploite que très partiellement les données fournies par le spectre Raman puisqu'elle est basée sur l'intensité d'une seule raie nouvelle. Or, d'autres informations telles que les largeurs de raies, l'observation de vibrations harmoniques, etc., n'ont pu encore être exploitées. Par exemple, on peut noter que certains carbones très mal organisés (carbones vitreux) présentent des raies très nettes entre 2400 et 3300 cm^{-1} (2, 3) alors qu'elles sont complètement absentes pour d'autres échantillons (3). Ces observations n'ont pas encore trouvé d'explication et n'ont donc pu être exploitées.

Conclusion

Si l'on revient à nos résultats présentés sur la figure 1, on peut dire d'ores et déjà que la sonde Raman est un outil précieux pour la caractérisation *in situ* des carbones de matériaux composites. D'après nos spectres et les données antérieures tirées de la littérature, on peut, dans le cas présent (figures 1 b et 1 c), conclure que le carbone de la matrice est moins bien graphité que celui des fibres. Les dimensions des cristallites constituant ces carbones peuvent aussi être évaluées à partir de la relation empirique précédemment établie (3). On constate, d'autre part, qu'un traitement de la surface du composite dégrade considérablement l'organisation superficielle des carbones le constituant. Il est donc clair que les techniques d'analyse nécessitant un tel traitement vont donner des renseignements erronés quant à la texture des carbones de ces matériaux. Il apparaît enfin qu'une étude systématique des spectres Raman des carbones est nécessaire afin d'aboutir à une meilleure interprétation de ces spectres et par conséquent à une caractérisation plus précise des composites carbone-carbone.

Bibliographie

- (1) R. J. Nemanich, G. Lucovsky et S. A. Solin, « Lattice Dynamics », M. Balkanski Ed., Flammarion, Paris 1977, p. 619.
- (2) R. J. Nemanich et S. A. Solin, *Phys. Rev. B*, 1979, **20**, 392.
- (3) F. Tuinstra et J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, 1126.
- (4) R. Vidano et D. B. Fischbach, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1978, **61**, 13.

Sample preparation and handling techniques for microanalysis with the Raman microprobe

by Mark E. Andersen (Walter C. McCrone Associates, Inc., Chicago, Illinois)

Techniques de préparation et de maniement des échantillons pour la microanalyse à l'aide de la microsonde Raman

Avec la venue du micro-Raman, une nouvelle technique pour l'analyse de petites particules nous est offerte. Le maniement de particules dont la taille se situe dans la gamme de 1 à $100 \mu\text{m}$ exige une précision rendue possible par les techniques développées pour d'autres instruments de microanalyse. Avec ces techniques, des particules de

dimensions inférieures à un micron peuvent être extraites de n'importe quel substrat et examinées, par exemple, au microscope polarisant, à la Mole, au SEM, au microscope électronique et à la microsonde ionique. Des adaptations spécifiques de cette technique, et d'autres, à la Mole, seront discutées.

With the introduction of micro-Raman instruments, Raman spectroscopists now have the capability of analyzing micrometer sized particles. Particle handling techniques and microscopy in general have not been widely utilized by most Raman are applicable to micro-Raman instruments especially the Mole. The purpose of this paper is to discuss microscopic techniques which are applicable to micro-Raman instruments especially the Mole.

Microscope illumination

The Leitz Orthoplan microscope, which is used in the Mole for focusing the laser beam and collecting the Raman scattered light, is a

flexible high quality instrument in itself. For analysis of small ($< 2 \mu\text{m}$) particles, high magnification and resolution are necessary to identify and position a particle with respect to the focused laser. Proper Köhler illumination of the specimen is necessary in order to achieve optimum resolution and contrast. This illumination set up is achieved by following a few simple alignment procedures specified in the Leitz User's Manual or standard references (McCrone and Delly, 1973).

Among the advantages of this illumination is an evenly illuminated field of view with variable depth of field. This is particularly useful when studying thick samples.

The incident illuminator of the microscope has been altered to allow

the laser beam to be focused on the sample. During the alteration the aperture diaphragm was discarded resulting in a loss of contrast. Reinstallation of this diaphragm will allow for greatly improved image quality.

Another potentially useful feature of the Leitz Orthoplan is its capacity for conversion to a polarized light microscope. Determination of optical properties such as pleochroism, birefringence, or optic sign may aid in the identification or orientation of small particles. Laser induced changes in the particles not visible in non-polarized light may be revealed by polarized light. In some circumstances darkground, phase contrast or interference methods may be useful in identifying particles or regions of interest for Mole analysis.

Particle handling techniques

Frequently it is necessary to identify single particles as small as 1 μm or even less. In order to do this various microanalytical tools must be employed either singly or in combination, including electron and ion microprobes, scanning electron microscopes (SEM) and transmission electron microscopes (TEM), micro x-ray diffraction cameras, polarized light microscope, and now Mole.

The key to utilizing these tools is particle handling capability. Using a few simple tools and techniques (McCrone and Delly, 1973; Teetsov, 1977), particles as small as 5 μm may be manipulated routinely and with a bit more care these same techniques may be extended to 1 μm sized particles. Although mechanical manipulators are useful in some circumstances such as when particles are being removed from small flat substrates, they are not nearly as flexible nor as rapid as direct handling of the tools. The Mole is useful in analyzing particles *in situ*, but substrate size, geometry, fluorescence, Raman emissions or particle thermal properties may favor removal to alternative substrates. The residual rubber cement or collodion used for particle handling is not detected during Raman analysis of the particles.

Once isolated a sample may be mounted upon any substrate convenient for analysis. If elemental data are needed, it is often convenient to use the Mole upon a particle mounted on a beryllium plate suitable for electron microprobe so that only one particle mount is necessary.

Substrate choice for Mole

The ideal substrate for Mole analysis is one which yields no fluorescence or Raman scattered peaks which interfere with the spectrum due to the particle of interest. Additionally the substrate should be colorless, transparent, optically isotropic (if polarized light is used for illumination), flat and clean. Thermal stability and chemical inertness are required. The substrate should also be capable of conducting laser generated heat away from the sample (Bennett and Rosasco, 1978).

Two substrates have been recommended in the past (Rosasco and Etz, 1977), corundum and lithium fluoride (LiF). Corundum has good thermal and chemical properties, but it yields an interfering spectrum and is optically anisotropic, *i.e.*, birefringent. LiF yields no first order spectrum but it is chemically reactive.

For most samples a glass microscope slide is an appropriate substrate although many slides show birefringence due to strain. For small particles the Raman bands due to the glass substrate begin to interfere. These particles may be mounted upon periclase (MgO). Cleavage fragments of periclase single crystals fulfill every requirement listed above. Where chemical inertness is not a requirement cleavage fragments of single crystal halite (NaCl) are readily available.

Immersion techniques

Two of the main problems confronting the micro-Raman spectroscopist are sample fluorescence and sample reaction or degradation induced by the laser beam. Exposure of the particle to

various solvents before or during analysis may reduce these problems.

Particles removed from some substrate or from suspension may have their surfaces contaminated with a small amount of fluorescent material which can interfere with the spectrum of the particle. Washing of the particle with various solvents (with which the particle does not react) using techniques mentioned above may remove the contaminant.

Immersion of particles in a liquid medium to inhibit their reaction was first proposed by Rosasco and Etz (1977), who coated ammonium sulphate crystals with oil to prevent reaction with water vapor in air. No evidence of spectral interference due this oil was reported.

The thermal properties of the substrate upon which a sample is mounted may aid in the dissipation of heat generated by the laser in the particle (Bennett and Rosasco, 1978). Cooling of the substrate and particle before and during probing may protect the particle from thermal decomposition, although condensation of may create problems. This technique depends upon the thermal conductivity of the sample itself. The rate of heat generation induced by the laser in a particle may exceed the rate of dissipation to the substrate and the particle will be destroyed no matter what the properties of the substrate are.

For a strongly light absorbing particle, the heat is generated very near its surface. The thermal properties of air in which the particle is immersed are not sufficient in many cases to remove this heat rapidly enough to protect the sample. One potential way of protecting the particle may be through the use of a cold dry gas stream passed over the particle. The gas would cool the sample surface yet not induce condensation upon the objective.

Water is widely used as a heat sink and its thermal properties are useful for Mole analysis. A particle of interest is first attached to the substrate using a very thin film of collodion or simply by suspending it in a non-reacting solvent (water) and allowing the solvent to completely evaporate. If the sample is a complete unknown there is obviously some danger of destroying it due to reaction with the solvent. Rapid use of very small droplets will minimize these dangers (Teetsov, 1977). For use with high power, short working distance objectives a very thin coverslip is prepared. After blowing a glass bubble with thin (5-20 μm) walls, an appropriately sized fragment is broken off to serve as a coverslip. Water is then introduced as an immersion medium and a spectrum may be recorded.

When a small (< 5 μm) crystal of naphthalene is examined in air, the laser induces sublimation and the crystal disappears before a complete spectrum is obtained. If very low power levels (< 20 mW laser output) are used the spectrum is too weak to record. Figure 1 shows the spectrum obtained from a 2 μm particle of naphthalene immersed in water with a glass substrate and coverslip. At least seven Raman lines are apparent and no interference due to glass or water is apparent.

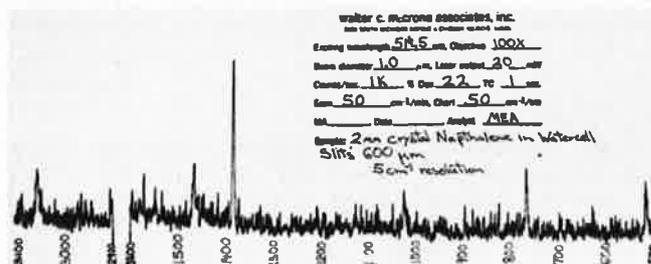


Figure 1.

Figure 2 shows the spectrum of a 2 μm crystal of goethite (alpha-FeOOH) immersed in a water-glass cell. The crystal was orange colored and induced convection in the surrounding water when exposed to the 514.5 nm laser. The water was not observed to boil



Figure 2.

and the crystal did not decompose. When a similar crystal was examined in air, decomposition occurred rapidly under the same conditions.

Within the same sample of goethite were many very small ($< 1 \mu\text{m}$) crystals of goethite in suspension. When exposed to the laser, the crystals appeared to become « trapped » within the laser beam presumably due to convection currents. These crystals remained in motion which likely enhanced their thermal stability. This effect may be useful in analyzing suspensions.

For particles which react with water, a low fluorescent immersion oil may be used instead of water. Figure 3 is the spectrum of a 20 μm crystal of ammonium carbonate immersed in an oil-glass cell. Comparison with the spectrum of the oil (figure 4) reveals distinct peaks at 180, 1030 and 1045 cm^{-1} due to the crystal. In air the sample rapidly decomposes during analysis. The spectral interferences of the oil become more of a problem when the sample produces a weaker spectrum. Fortunately, the oil itself is a fairly weak Raman scatterer and « windows » are also present in the spectrum where no interfering oil peaks exist.

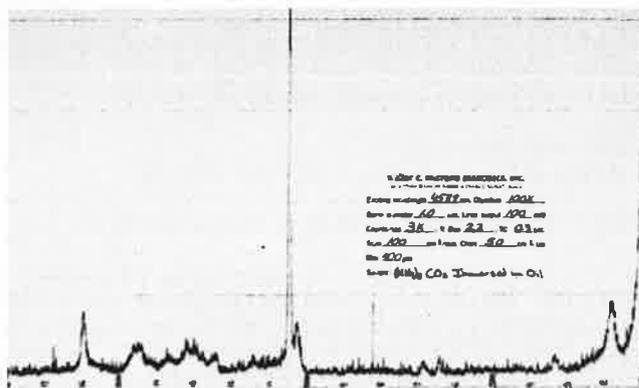


Figure 3.

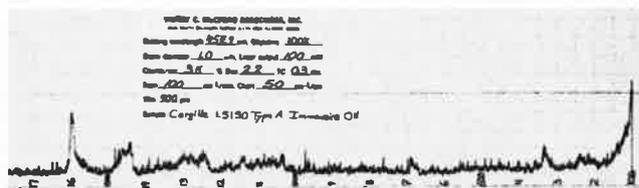


Figure 4.

This immersion technique may be used with the objectives which are supplied with the Mole. Oil and water immersion objectives are also available for this type of analysis eliminating the need of a coverslip.

Acknowledgments

The author wishes to thank Bob Muggli and Howard Humecki for many fruitful discussions and for reviewing this manuscript.

Bibliography

- H. S. Bennett and G. J. Rosasco, Heating microscopic particles with laser beams, *J. Appl. Phys.*, 1978, **49**, 640.
- W. C. McCrone and J. G. Delly, Particle Atlas Vol. I, Edition 2, Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, MI (1973).
- G. J. Rosasco and E. S. Etz, The Raman Microprobe: a new analytical tool, *Research/Development*, 1977, **28**, 20.
- A. S. Teetsov, Techniques of Small Particle Manipulation, *Microscope*, 1977, **25**, 103.

Réactions en phase solide

par M^{me} M. C. Dhamelin-court-Deneufeglise, (C.N.R.S. Université des Sciences et Techniques de Lille, U.E.R. de Chimie, Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman, 59650 Villeneuve d'Ascq, France)

Solid phase reactions

Numerous reactions between solids were studied using vibrational spectroscopy. Up to the present, this technique provided only a net indication of the total reaction. The Raman microprobe permits precise

observation of the reaction products formed at the interface due to the spatial resolution of the technique.

The reaction between copper sulphate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) and lead oxide (PbO) at ambient temperature is used as an illustration.

Les réactions solide-solide suivies par spectrométrie Raman sont habituellement réalisées par contact intime des réactifs sous forme de poudres. Les spectres obtenus ne donnent alors qu'un résultat global et ne permettent pas de suivre le développement des produits de la réaction à l'interface même des réactifs.

La microsonde Mole, de par sa capacité à analyser de très petits volumes d'échantillons, nous a paru particulièrement bien adaptée pour suivre les réactions au niveau de cet interface.

Nous avons suivi la réaction à température ambiante de l'oxyde de

plomb PbO avec le sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Cette réaction a été étudiée par M. E. Garcia-Clavel et M. I. Tejedor (1). Les réactifs étaient sous forme de poudre avec une taille de grain inférieure à 60 μm . Ils ont proposé le schéma réactionnel suivant :



à partir d'études en R.X., A.T.D. et thermogravimétrie.

Nos échantillons ont été préparés sous forme de pastilles de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ à la surface desquelles ont été inclus des petits cristaux d'oxyde de plomb (quelques dizaines de microns). Le sulfate de cuivre finement broyé est d'abord pastillé sous une pression de 150 kg/cm^2 et la planéité de la surface est contrôlée. Des cristaux d'oxyde de plomb sont ensuite déposés sur cette surface et une pression de l'ordre de 100 kg/cm^2 est appliquée pour inclure des cristaux dans la matrice de sulfate. Les cristaux d'oxyde de plomb ont la forme d'un losange et nous vérifions au microscope que l'interface est net. La réaction qui se produit est lente et nous pouvons la suivre visuellement car elle se traduit par l'apparition et l'évolution d'une zone intermédiaire plus sombre autour des grains de PbO. Après un temps de l'ordre de 15 mn, l'évolution n'est plus perceptible. Nous avons alors enregistré chaque fois le spectre au centre du grain de PbO, celui de la zone intermédiaire et celui de la matrice juste au-delà de cette zone. (Figures 1 et 2.)

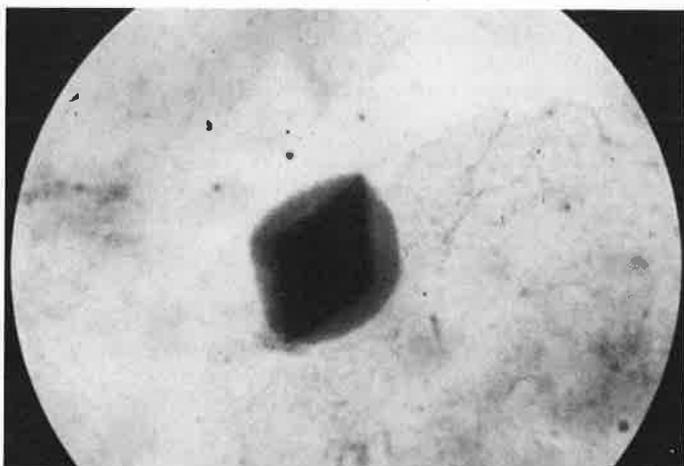


Figure 1.

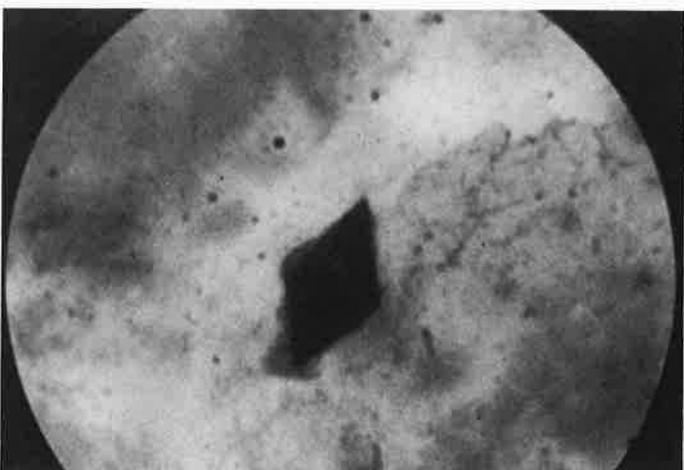


Figure 2.

Les spectres du grain et de la matrice sont, pour chaque grain de PbO examiné, respectivement caractéristiques de PbO et $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Le spectre de la zone intermédiaire par contre est totalement différent des deux précédents. Nous avons constaté sur de nombreuses expériences que nous enregistrons deux spectres différents pour cette zone sans corrélation avec la taille ou la forme du grain de PbO. Ils sont parfaitement reproductibles et montrent que la réaction s'effectue selon deux schémas réactionnels distincts. Les spectres sont différents de ceux de PbO, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, CuSO_4 anhydre, PbSO_4 . (Figures 3 et 4.)

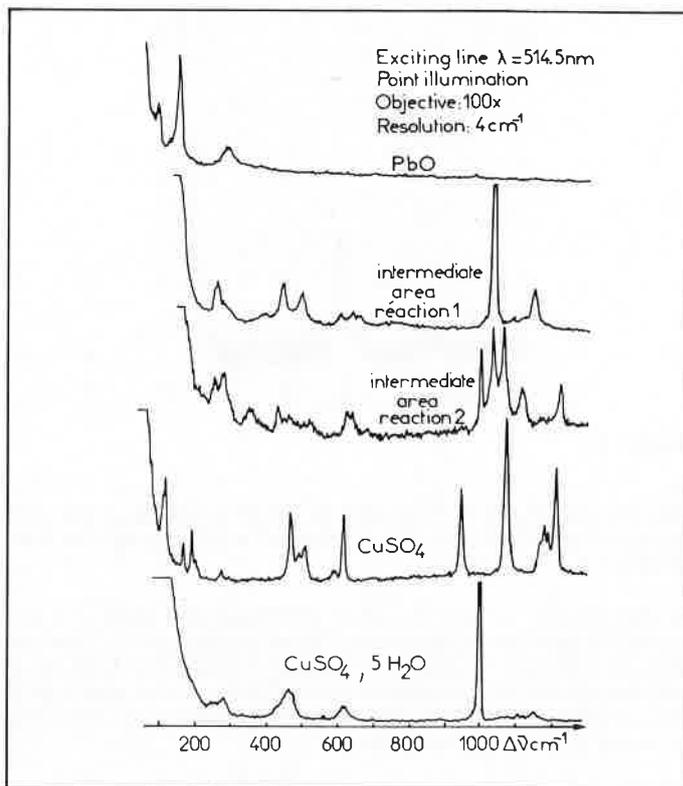


Figure 3.

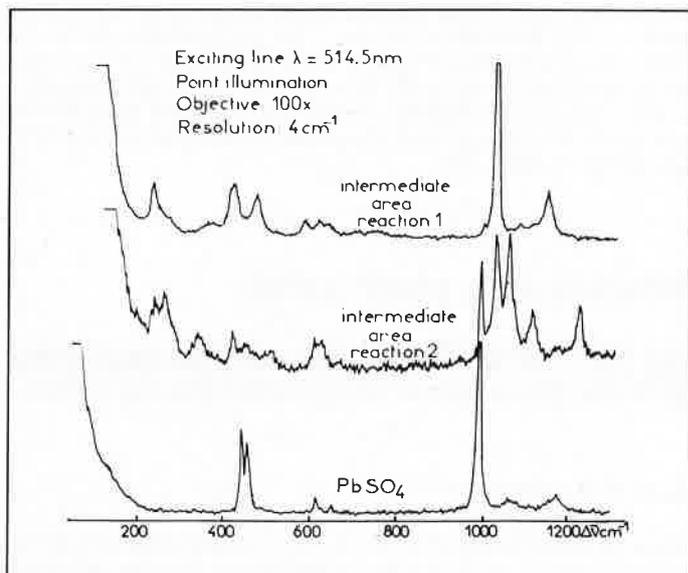


Figure 4.

Ces résultats ne semblent pas en accord avec ceux de M. E. Garcia-Clavel car, dans aucun des deux cas, nous n'avons mis en évidence la présence de PbSO_4 . La position des raies dans les zones 400, 600 et 1 000 cm^{-1} suggère la présence de sulfates mixtes : ces spectres sont en cours d'interprétation afin de déterminer les schémas réactionnels.

Une autre possibilité intéressante pour l'étude de réactions en phase

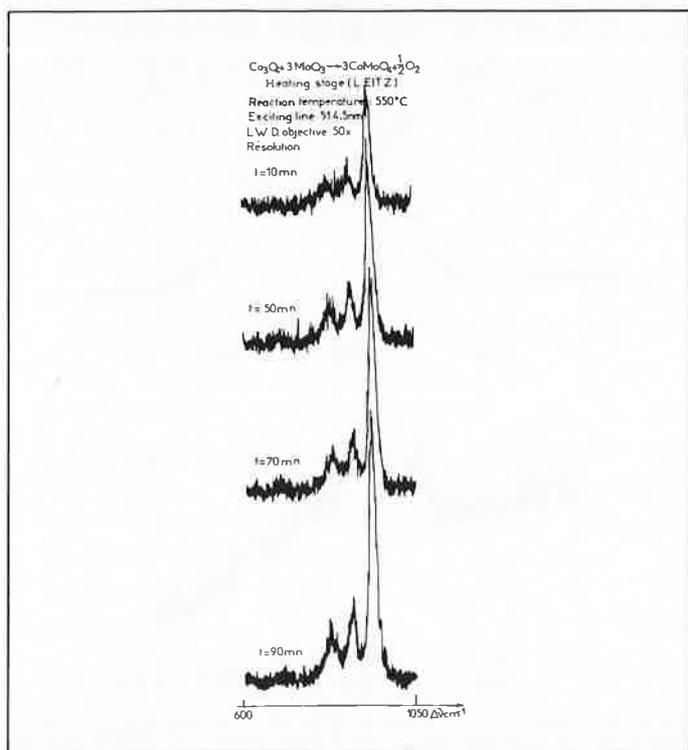
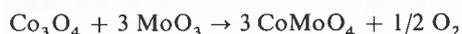


Figure 5.

solide est l'utilisation d'une platine chauffante. A titre d'exemple, nous présentons la réaction entre le trioxyde de molybdène (MoO_3) et l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) (2). Cette réaction se fait selon le schéma réactionnel :



Dans ce cas, nous avons utilisé des cristaux de MoO_3 , d'une taille de 50 μm environ, enrobés de grains de Co_3O_4 dont la taille était de l'ordre de quelques microns. Cette réaction s'effectue à la température de 550 °C. Nous avons rapidement porté l'échantillon à cette température. Nous avons suivi l'apparition des raies caractéristiques de CoMoO_4 dans le domaine de fréquence 600 – 1 060 cm^{-1} en effectuant 16 cycles de balayage pendant une durée de 2 heures 40 minutes. (Figure 5). Les spectres enregistrés sont effectivement ceux de la phase α qui est la phase stable de CoMoO_4 à cette température.

Ces exemples laissent prévoir que l'utilisation de la Mole pour l'étude de réactions en phase solide permettra une approche spectroscopique plus fine, car elle autorise l'observation de la réaction au contact même des réactifs. Dans certains cas, l'utilisation du mode image permettrait d'obtenir la distribution spatiale des produits de la réaction.

Bibliographie

- (1) M. E. Garcia-Clavel, M. I. Tejedor-Tejedor, *Anales de Quimica*, 1976, **72**, 349 et 355.
- (2) E. Payen, dans ce fascicule, page 60.

Utilisation de la microsonde Raman pour la spectrométrie des films minces

par M^{me} H. Royer et R. Dupeyrat

(Université P. et M. Curie, Département de recherches physiques, Laboratoire associé au CNRS n° 71, 4, place Jussieu, Tour 22, 75230 Paris Cedex 05, France)

The use of the Raman microprobe for thin film spectroscopy

Raman spectroscopy is one of the techniques used to determine molecular structure in thin films. Raman microprobe enables to measure the radiation scattered by films whose thickness is on the order of 10 nanometers. However, these measurements can only be

performed where the film itself was used as a resonant cavity for the irradiation, or by utilizing the resonant Raman effect (i.e. measure the Raman scattering neon on absorption band).

L'utilisation des méthodes spectrométriques infrarouges (1, 2) d'études des films minces, déjà ancienne, est toujours actuelle (3).

L'utilisation de la microsonde Raman pour l'étude des films minces ou des interfaces pose un problème que ne doivent pas masquer les résultats obtenus sans modification de l'appareillage dans le cas où, les matériaux étant absorbants, on bénéficie de l'exaltation de la diffusion due à la résonance.

Nous avons proposé de partir des résultats obtenus dans l'étude des matériaux massifs ou en grains pour lesquels nous pouvons admettre que la limite inférieure des spectres utilisables correspond à un volume de 1 micron cube, encore faut-il que ce micron cube soit à peu près cubique (13).

L'étude des films est intéressante pour des épaisseurs inférieures au micron (de l'ordre de grandeur des dimensions moléculaires), souvent de l'ordre de la dizaine de nanomètres, quelquefois de l'ordre de nanomètre.

Si l'on admet que, dans les mêmes conditions d'éclairage, il faudrait le même volume de matière, le tableau suivant donne l'ordre de grandeur de la surface qu'il faudrait conjuguer, de la fente du monochromateur et le facteur multiplicatif par lequel il faudrait multiplier la puissance du laser.

e(nm)	S(μ^2)	D(μ)	P _(mW)
0,5	2 000	50	× 2 000
20	50	7	× 50

Cette remarque préliminaire montre qu'il faut :

- changer quelque chose dans l'appareil pour l'optimiser,
- tenter d'accroître la densité d'énergie dans le film.

L'utilisateur ne peut pas facilement modifier l'appareillage ; par contre, l'accroissement de la densité d'énergie est à sa portée. Pour cela, il

faut penser en termes de conducteur de lumière et de cavité résonnante.

On sait depuis un article de Kastler, (*Applied Optics*, 1962, n° 1, v. 1) que la cavité résonnante optique, que constituent les miroirs d'un laser, permet un accroissement de la densité d'énergie à l'intérieur du laser par rapport à la densité à l'extérieur.

Les applications, courantes maintenant, aux conducteurs de lumière avaient permis à Wessler (5), en 1973, de proposer leur utilisation pour exciter la diffusion Raman; il proposait déjà des méthodes d'introduction de la lumière dans le film.

En 1974, nous avons publié (6, 7, 8, 9) une première étude systématique du spectre Raman des couches minces inspirée des circuits connus en optique intégrée; nous avons même, en 1977, publié avec Laude un papier sur l'utilisation d'un réseau comme support d'un film plan.

Si nous assimilons un film plan à un conducteur de lumière, ce conducteur est caractérisé par sa possibilité de résonner sur un certain nombre de modes des ondes lumineuses qu'il transporte, dépendant de la polarisation TM ou TE et qui peuvent exciter l'effet Raman du film. Dans le cas où les milieux extrêmes sont tous les deux diélectriques, il existe une épaisseur limite au-dessous de laquelle on ne peut produire cette excitation. Quand on approche de cette épaisseur, l'onde inhomogène dans les milieux adjacents devient importante et excite le spectre de ces milieux.

La situation est meilleure quand un des milieux adjacents est en métal. Mais l'entrée du faisceau laser dans le film est compliquée. Avec des films d'épaisseur bien définie, obtenus par la méthode de Langmuir-Blodgett, nous avons (10), dans ces conditions, réalisé une espèce de cavité résonnante: sur un milieu très réfringent, on dépose un film métallique et la couche à examiner qui peut être au contact de l'air ou d'un milieu de plus faible indice de réfraction que le sien (figure 1). Cette configuration permet une amplification de la densité d'énergie dans le film qui dépend des caractéristiques de l'ensemble des couches; avec l'argent, l'amplification est de l'ordre de 100.

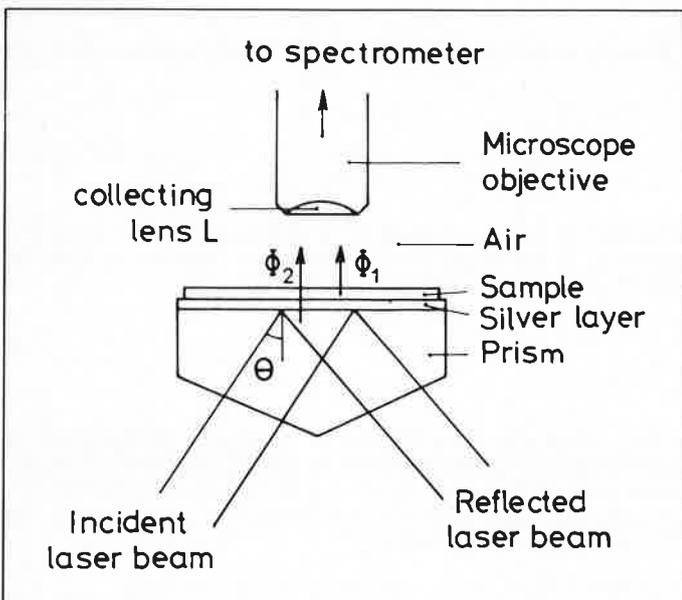


Figure 1. Dispositif expérimental au niveau du faisceau laser incident et de l'objectif du microscope.

A ce moment, il est possible d'utiliser l'excitation TE ou TM (11-12) (figure 2 a.); si le film a une épaisseur supérieure à 140 nm environ, avec indice de réfraction du milieu support $n = 2,9$ pour des films d'indice 1,5, une épaisseur d'argent de 40 nm, en dessous, on ne peut exciter qu'en TM, nous avons pu atteindre ainsi des épaisseurs de 7,5 nm (figure 2 b.).

En même temps, une onde évanescente existe aussi dans le milieu de

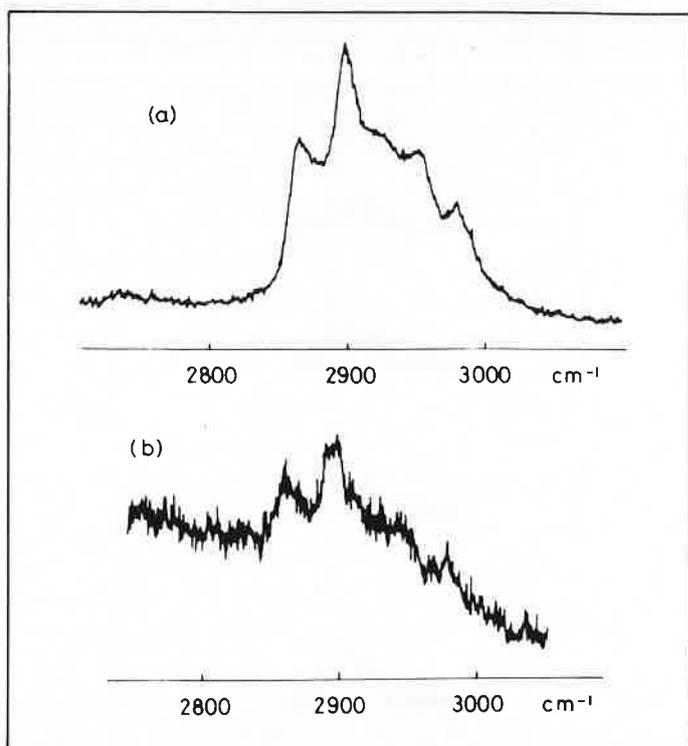


Figure 2. a) Spectre d'un film d'épaisseur de 142,5 nm en polarisation TM

Vitesse de balayage : $20 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ ($20 \text{ cm}^{-1}/\text{cm}$)

Temps de comptage : 2 s

Résolution fente d'entrée : 9 cm^{-1}

Puissance du laser : 300 mW

b) Spectre d'un film d'épaisseur de 7,5 nm en polarisation TM

Vitesse de balayage : $5 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ ($20 \text{ cm}^{-1}/\text{cm}$)

Temps de comptage : 7 s

Résolution fente d'entrée : 9 cm^{-1}

Puissance du laser : 70 mW

faible indice qui y produit une excitation Raman. Cette onde évanescente a une profondeur de pénétration d'une fraction de longueur d'onde et ne renseigne sur la première assise moléculaire adsorbée que si cette adsorption est importante (couche pas trop lacunée) et si la solution voisine est très peu concentrée. La réalisation systématique d'une tomographie du voisinage de l'interface fait encore partie de la science fiction.

La limite inférieure des épaisseurs de films, dont on peut obtenir le spectre Raman sans artifice (7,5 nm avec des résolutions de 10 cm^{-1} et des constantes de temps de quelques secondes), est abaissée considérablement si le film est résonnant. Il suffit de rappeler les expériences de Takenaka (4) où la prise de spectre d'une monocouche et les facteurs de dépolarisation sont exploités.

Collecte du flux

En principe, il y a deux possibilités, pour l'axe du microscope ou celui du spectromètre. Schématiquement :

1. Axe perpendiculaire au plan de l'interface (dans le plan d'incidence); les conditions pratiques sont confortables (ouverture et montage), les conditions théoriques ne sont pas excellentes (figure 1).
2. Axe dans le plan de l'interface : le réglage est difficile avec un microscope, mais les conditions théoriques sont plus satisfaisantes.

Mesure des facteurs de dépolarisation

La mesure des facteurs de dépolarisation permet de préciser, par exemple, les orientations des molécules par rapport au film. Le calcul des champs électriques dans l'échantillon est relativement facile; il a été fait par Takenaka, Harrick, Levy, Menetrier. Dans le cas TE, le champ dans l'échantillon est rectiligne et dans le cas TM, il est

polarisé, rectilignement dans l'onde homogène et elliptiquement dans l'onde inhomogène. Cette ellipticité est liée à l'incidence, le rapport des composantes pouvant varier entre 0 et 0,5 (pour i variant de i_c à 90° par exemple).

La mesure des facteurs de dépolarisation est très perturbée par l'ouverture des faisceaux dans le microscope; dans le cas des expériences avec le spectromètre seul, on peut, avec quelques approximations, tirer des renseignements sur les orientations des champs.

Conclusion

Plutôt que de résumer ici les méthodes, il convient sans doute de résumer leurs possibilités.

L'utilisation des ondes homogènes permet l'étude des problèmes de structure et d'interaction dans des films d'épaisseur supérieure à 140 nm.

L'utilisation des ondes évanescentes permet d'atteindre les monocouches et, dans ces conditions, d'étudier les ondes de surface, les interactions avec une solution ou la structure d'une monocouche au voisinage d'une interface. On peut étudier ainsi des problèmes aussi différents que :

- la catalyse,
- l'adsorption,
- les ondes de surface,
- les phénomènes d'électrolyse,
- les problèmes de perméabilité des membranes biologiques ou d'hémocompatibilité.

Le Raman de résonance facilite la prise des spectres.

Il est certain que, pour l'instant, les mesures de facteurs de dépolarisation sont, ou approximativement exploitées, ou difficilement exploitables.

La microsonde Raman seule n'est pas directement utilisable pour l'étude des films minces, sauf dans le cas de la résonance; un dispositif auxiliaire doit être envisagé.

Bibliographie

- (1) Harrick, Internal reflection spectroscopy, Interscience N-Y (1967)
- (2) A. Hjortsberg, W. P. Chen et E. Burstein, *Optics Comm.*, 1978, **25**, 1, 65.
- (3) I. Pockrand, J. D. Swalen, R. Santo, A. Brillante et M. R. Philpot, *J. Chem. Phys.*, 1978, **69** (9), 4001.
- (4) T. Takenaka et T. Nakanaga, *J. of Phys. Chem.*, 1976, **80**, 475. T. Nakanaga et T. Takenaka, *J. of Phys. Chem.*, 1977, **81**, 7, 645. T. Takenaka et H. Fukuzaki, *J. of Raman Spect.*, 1979, **8**, 3, 151. T. Takenaka, *Advances in colloid and Int. Science*, 1979, **11**, 291.
- (5) Wessler, Rödel et P. Friese, *Experimentelle Technik der Phys.* XXI, 1973, **4**, 343.
- (6) J. Cipriani, H. Hasmonay, Y. Levy, S. Racine, M. Dupeyrat, R. Dupeyrat and C. Imbert, *Japan J. Appl. Phys.*, 1975, **14**, suppl. 14-1, 93 (Communication au congrès de Tokyo en 1974).
- (7) Y. Levy, C. Imbert, J. Cipriani, S. Racine and R. Dupeyrat, *Optics Communications*, 1974, **11**, n° 1, 66.
- (8) J. Cipriani, S. Racine, R. Dupeyrat, H. Hasmonay, M. Dupeyrat, Y. Levy and C. Imbert, *Optics Com.*, 1974, **11**, n° 1, 70.
- (9) M. Masson, H. Royer, R. Dupeyrat et J. P. Laude, *Optics Com.*, 1977, **20**, n° 3, 162.
- (10) M. Menetrier, R. Dupeyrat, Y. Levy et C. Imbert, *Optics Com.*, 1977, **21**, n° 1, 162.
- (11) M. Delhaye, M. Dupeyrat, R. Dupeyrat et Y. Levy, *Journal of Raman Spectroscopy* (1979).
- (12) A. Aurengo, M. Masson, R. Dupeyrat, Y. Levy, H. Hasmonay et J. Barbillat, *Bioch. Biophys. Research Comm.*, 1979, **89**, 2, 559.
- (13) Dhamelincourt, Thèse à Lille (1979)

Use of computerized image processing systems for enhanced image quality with the Mole

by F. Adar *, P. Dhamelincourt **, R. Grayzel * and D. London *

(* ISA, Inc, 173 Essex Avenue, Metuchen 08840, N. J., U.S.A. et ** CNRS, Université des Sciences et Techniques de Lille, U.E.R. de Chimie, Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman, 59650 Villeneuve d'Ascq, France)

Utilisation de systèmes de traitements pour améliorer la qualité des images Raman

En vue d'améliorer la qualité des images Raman obtenues avec la Mole, plusieurs systèmes de traitements d'image digitaux ont été testés dans notre Laboratoire d'applications Mole, à Metuchen : leur méthode de moyennage permet de supprimer le bruit engendré par le tube intensificateur d'images et le tube vidicon SIT. De plus, l'utilisation de leur mémoire digitale permet de comparer deux images, l'une obtenue dans une raie Raman, et l'autre en dehors de cette même raie. Cela est très important pour soustraire le fond de fluorescence des images observées.

Des images de bonne qualité ont été obtenues avec des sphères de ThO_2 et de polystyrène placées sur un papier donnant un fond de fluorescence de 3 à 10 fois plus intense que les signaux Raman. De plus, nous avons constaté que la qualité de l'image obtenue n'était limitée que par la capacité du système à différencier deux signaux intenses et que statistiquement cette qualité s'améliorait avec le temps d'intégration du signal.

In addition to the Mole's capability to function as a molecular microprobe, we all know that it has a unique optical system providing the capability to produce Raman images of heterogeneous samples. While this capability for mapping a particular species in a heterogeneous sample has enormous potential to the scientific and technological community, success in many applications has been hampered by the inherent limitations of image detectors and the presence of fluorescence background from the samples themselves superimposed on relatively weaker Raman signals.

with the best imaging detector indicates that in the first instance the noise of the signal is completely determined by the theoretical noise generated by randomly occurring events (Raman photon emission) whereas there is substantial electronic and thermal noise in image detectors that will not be eliminated in the near future. It is important to realize that Raman signals themselves pose problems for even the best detectors. The signals from many materials tend to be weak. This requires operating the detectors at maximum gain, which will increase the noise of the detector and cause a non-linear response in regions of the field of view where the images are stronger. Another problem inherent to the technique is the frequent presence of

Comparison of the performance of the best photomultiplier detector

fluorescent backgrounds which can be comparable to or stronger than the Raman signals of interest.

In an attempt to improve the Raman image quality on the Mole we have tested image processors that digitize the images on the vidicon, store them in an array, and provide the ability to perform simple arithmetic operations on the images.

In order to test the capability of the Mole with an image processor to produce recognizable Raman images of samples, we examined spheres of ThO_2 and polystyrene on fluorescing paper. These samples were chosen because the spheres are visually easy to recognize and because the signals are known to scale with size. We also know that the signal from a polystyrene sphere is approximately an order of magnitude weaker than that from a similar size sphere of ThO_2 taken under identical conditions. Thus the experiments dealt with both a relatively easy and a more realistic sample.

Our data that follows will be presented in a sequence that will demonstrate how the image processor deals with each source of noise.

The following images were achieved with a SEC camera. Because the camera itself does not generate noise, it is possible to integrate on the camera for substantial periods of time before reading out the data.

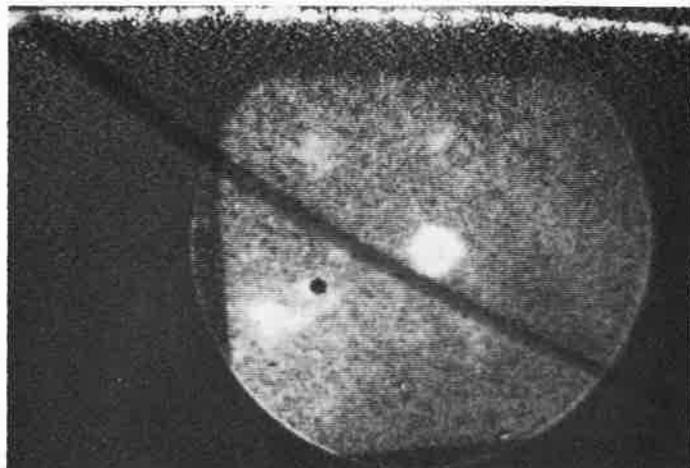


Figure 3. Raman image of sample as in figure 2 after subtracting fluorescent background.

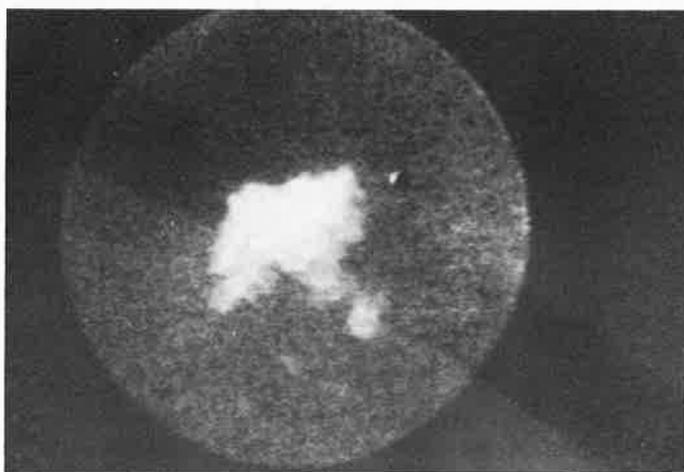


Figure 1. Raman image at 467 cm^{-1} of a cluster of ThO_2 spheres on a sapphire substrate.

The images were integrated for 5 seconds on a SEC vidicon. After A/D conversion, 60 such images were accumulated in the memory. 450 mW of laser radiation at 514,5 nm entered the Mole. The 32x objective was installed in the Ultropak.

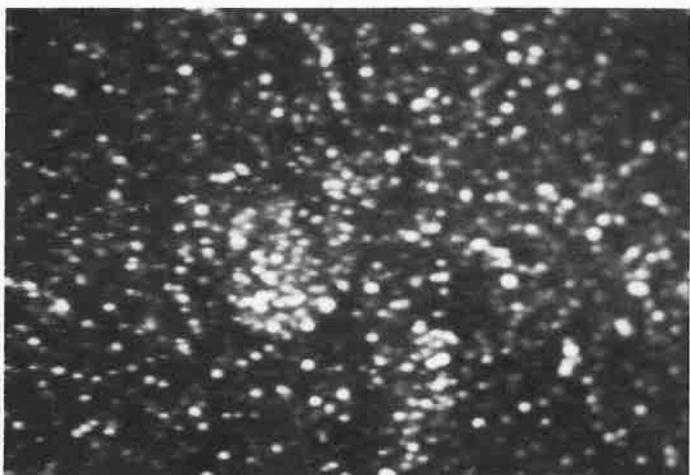


Figure 4. Real time Raman image of ThO_2 spheres on glass slide as detected by a SIT vidicon. Illumination conditions as above.

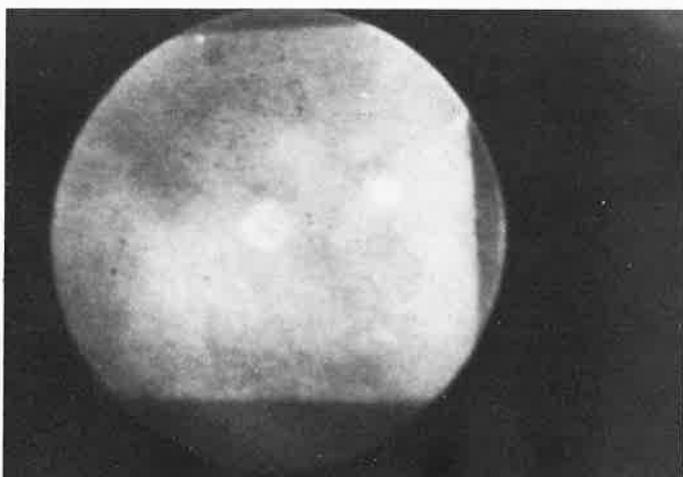


Figure 2. Raman image of ThO_2 spheres on fluorescent paper as detected by SEC vidicon.

This image represents 60 3 second integrations. Other conditions were as above.

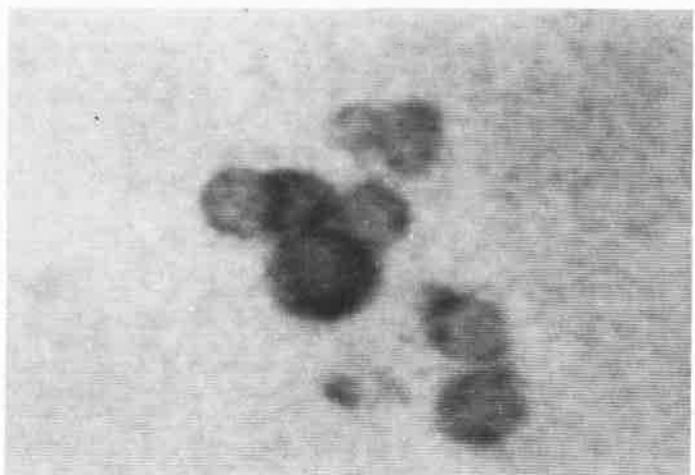


Figure 5. Moving average of same sample as shown in figure 4. This picture represents a 16 second time averaged image.

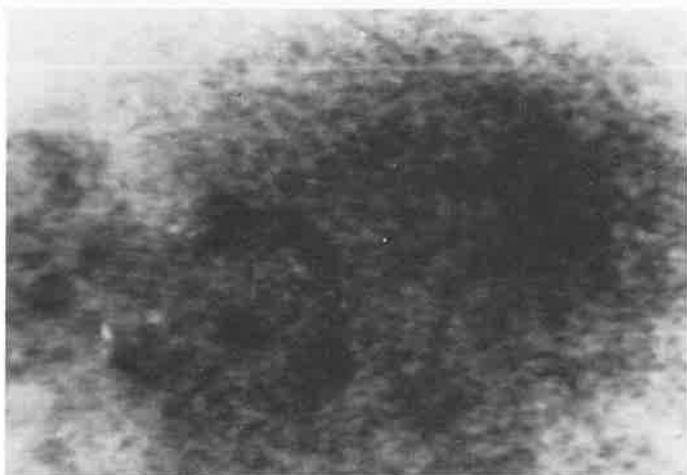


Figure 6. Moving average of ThO_2 spheres on fluorescent paper as detected by SIT vidicon.

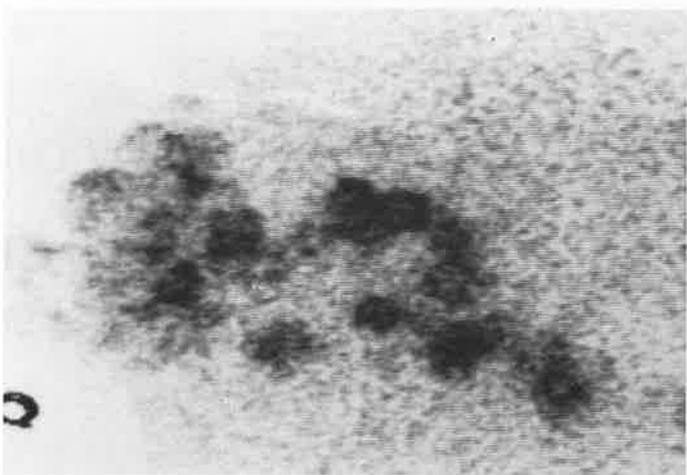


Figure 7 a. SIT Raman image of ThO_2 spheres on fluorescing paper integrated for 32 seconds and then background subtracted.

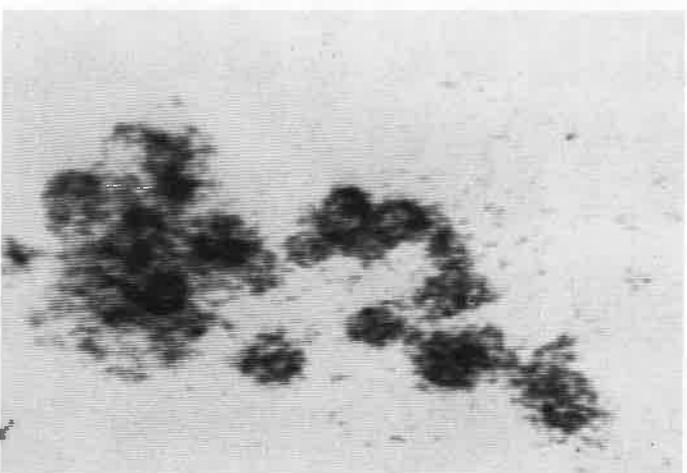


Figure 7 b. Same as a, but with additional background subtraction to compensate for decaying fluorescence.

The first slide shows the image produced from a cluster of ThO_2 spheres dispersed on a sapphire substrate. This image was generated by 450 mW of 514,5 nm radiation entering the Mole and by summing 60 5 - second integrations. It was noted that during sep-uP the A/D converter was set to quantize the grey level so that the noise in the

image was greater than the smallest step in the grey. Under these conditions a long integration averages the noise. The slide shows clearly defined spheres; in addition, the circular field surrounding the spheres is somewhat darkened by the background produced by the image intensifier.

The next slide shows an integrated image of ThO_2 spheres dispersed on fluorescing paper. This image was taken with 60 3 - sec. integrations before background subtraction. The intensity of the fluorescence relative to the Raman can be judged by examination of the contrast. The next slide shows an image of the same sample after subtracting the fluorescence. This was achieved by rotating the gratings by about 50 cm^{-1} ; at such a position, the fluorescence is broad and is relatively unchanged, whereas the Raman signal is absent.

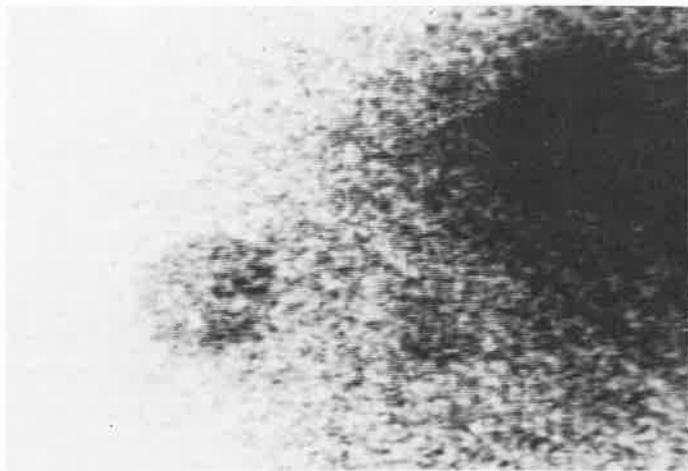


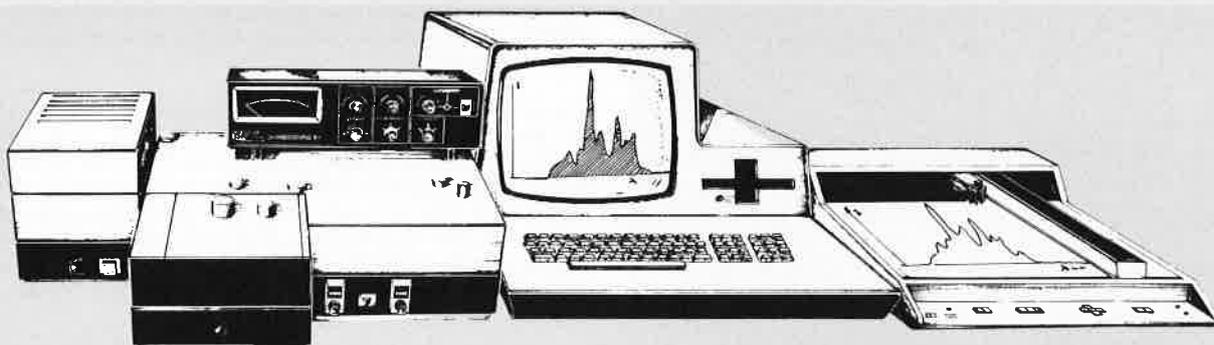
Figure 8. Raman image of polystyrene spheres at 1006 cm^{-1} , as detected by SIT vidicon, integrated for 10 minutes and background subtracted.

We also made tests with a SIT camera in place of the SEC. It is well known that a SIT camera has a large amount of noise generated by the silicon target. This noise is often comparable in intensity to Raman signals. Thus it is necessary with such a system to suppress the camera background before any work can be done on even the simplest of samples. This is achieved by taking a moving average of the signal, (ie, for averaging N frames the signal from each frame is divided by N and added to $1 - \frac{1}{N}$ times the memory. The A/D

converter is set up for « photon counting »), a photon event is counted and other scintillations are suppressed as much as possible. The next slide shows a real time image of ThO_2 spheres on a glass slide; the spheres are barely recognizable. The following slide shows a moving average image of the same sample. The real time image represents 16 msec of data, whereas the moving average represents 16 sec time averaged.

The next slide shows a moving average (16 sec) image of the ThO_2 spheres mounted on fluorescing paper. Because of the fluorescence the contrast is poor. The next slide shows an image of the same sample from which fluorescence background was subtracted from the signal integrated for 32 sec. Again the improvement in contrast after background subtraction is striking.

As a final example we imaged polystyrene spheres on the same fluorescent paper. In this case it was possible to produce a recognizable image only after 10 minutes integration. While the spheres are visible in the slide, the image quality is admittedly poorer than the previous example. The mottled nature of this image is determined by the noise remaining after background subtraction of the Raman image. Since this noise can be comparable to the Raman signal, the statistics of the subtracted image can be improved by increasing the integration times. This slide indicates, however, that the Mole is capable of producing Raman images of samples in the presence of fluorescence backgrounds.



Après l'introduction du premier spectrofluorimètre à réseaux holographiques concaves, I.S.A. JOBIN-YVON innove à nouveau, dans ce domaine d'analyse, en proposant :

● **un instrument informatisé à l'aide d'un micro-ordinateur à écran graphique.**

Les caractéristiques techniques du système sont les suivantes :

optique : monochromateurs à réseaux holographiques concaves, f/3

bisource : xénon 150 watts, xénon mercure 200 watts

porte-échantillon : à quatre cuves thermostables entre - 20 et + 60 °C

standard : avec agitation magnétique incorporée

informatique : micro-ordinateur 48 K RAM,

écran graphique fond vert, dimension : 31 cm

clavier machine à écrire

lecteur de disque incorporé 110 K mémoire

langage "assembleur" - "basic" ou "pascal" logiciel spécialisé

accessoires : multiples, notamment pour :

- la polarisation de fluorescence
- la chromatographie liquide et sur plaque
- la phosphorimétrie
- la fluorimétrie à basse température.

spectrofluorimètre JY 3 CS de JOBIN YVON, l'informatique au service de la spectrofluorimétrie.



**JOBIN
YVON**

DIVISION d'INSTRUMENTS S.A.

depuis plus de 160 ans, notre matière, c'est la lumière

16, 18, rue du Canal 91163 LONGJUMEAU Cedex - Tél. (6) 909.34.93 - Télex JOBYVON 692882 F

Bibliographie

Note importante

Nous avons le plaisir d'informer nos abonnés qu'après accord avec la librairie **Technisciences**, qui réalise cette rubrique, ils bénéficieront désormais d'une remise de 10% sur tous leurs achats documentaires (livres et périodiques). N'omettez pas de mentionner votre qualité d'abonné. **Technisciences**, 103, rue Lafayette, 75010 Paris, Tél. : 878-24-39 et 285-50-44.

Analyse. Chimie analytique

E24. Electrophoresis. A survey of techniques and applications. Part A : Techniques
par Z. Deyl

Ce premier volume, d'un ouvrage en deux parties, traite des principes, de la théorie et de l'instrumentation des techniques modernes d'électromigration. La seconde partie examinera les applications détaillées de ces méthodes.

Les techniques d'électromigration ont été tellement utilisées que la plupart d'entre elles sont devenues des procédés classiques. Elles sont discutées dans ce livre, avec leurs derniers développements.

Les bases théoriques de chaque technique sont expliquées, et on discute dans tous les chapitres de réalisations pratiques et d'exemples qui mettent en évidence les limites des méthodes.

Ce livre s'adresse à des analystes, à des biochimistes et aux spécialistes de l'électrophorèse et de la chromatographie.

Extraits de la table des matières : Théorie des procédés d'électromigration. Évaluation des résultats de séparations électrophorétiques. Rôle de la taille et de la forme des molécules dans l'électrophorèse. L'immunoélectrophorèse quantitative. L'isotachophorèse analytique. L'électrophorèse préparative dans des milieux gélifiés, etc.

1979, 420 p.

Biochimie. Biologie

W24/A. Porphyrin chemistry advances
par F. R. Longo

Ce livre décrit les recherches les plus récentes sur la chimie, la biochimie et la chimie clinique des porphyrines.

German Chemical Engineering

Published under the auspices of the German Chemical Society, DECHEMA and the Society for Process Engineering and Chemical Engineering (VDI-GVC)

German Chemical Engineering provides information on the most important topical research work in chemical and process engineering carried out at German universities and industrial companies. The field of German chemical engineering has won wide international acclaim for its quality and achievements but most of the investigations leading to these developments are published in the German language. This journal has been designed to improve this situation.

1980. Volume 3. Published bi-monthly. Annual subscription rate DM 198,— plus postage and handling. Sample copies are available upon request.

P. O. Box 1260/1280, D-6940 Weinheim



Le texte a été mis au point grâce à la collaboration de plus de 50 autorités internationales en la matière.

Chaque chapitre examine un domaine de la recherche sur les porphyrines et en présente les dernières découvertes expérimentales. Quelques titres de chapitres : Les effets de l'isotope deutérium. Les bases libres de la porphyrine. Les photoréactions dans des microémulsions. La photosynthèse. Chimie des cations de la porphyrine. Nouveaux isomères de conformation. Biosynthèse des uroporphyrines. Interactions avec l'oxygène. Hémoglobine et myoglobine. La méthode du saut de température pour l'étude des complexes de métalloporphyrines, etc.

1979, 358 p.

Chimie de coordination

S56. Inorganic molecular dissymmetry. « Inorganic chemistry concepts ». Volume 4

par Y. Saito

La stéréochimie des complexes des métaux de transition, le partage de leur densité de charge et leurs spectres de dichroïsme circulaire, sont les sujets de ce livre.

Les principes de base de la détermination, grâce aux rayons X, de la structure des cristaux, ainsi que les principes de la diffraction neutronique sont brièvement décrits, de même que le procédé de minimisation de l'énergie de déformation d'un complexe métallique. Un chapitre traite de l'isomérisme et des structures des composés à coordination dissymétrique; les complexes octaédraux y sont examinés surtout en ce qui concerne leurs énergies de conformation. Un autre chapitre étudie le partage de la densité des électrons dans les complexes de métaux de transition, et pour finir, l'auteur explique le dichroïsme circulaire de ces complexes en solution et en cristaux isolés.

1979, 180 p.

Chimie organique

D14. Carbon-carbon bond formation. (Techniques and applications in organic synthesis series). Volume 1

par Robert L. Augustine

Ce livre examine les réactions utilisées pour la construction du squelette carboné, c'est-à-dire les réactions dans lesquelles une liaison carbone-carbone est formée.

Comme tous les livres de cette série consacrée aux techniques et aux applications des synthèses organiques, cet ouvrage sera pour son lecteur un excellent outil qui l'aidera à mener à bien des synthèses complexes.

Titres des grandes sections : L'aldol et les réactions qui lui sont associées (... additions intermoléculaires et condensations...). L'alkylation et les réactions associées de cétones et d'aldéhydes via les énolates métalliques (... l'alkylation et les réactions associées de cétones α , β non saturées via les énolates métalliques...). Alkylations et acylations des ylides phosphonium (... cyanylation des ylides phosphonium...).

1979, 464 p.

W24. Principles of photochemistry

par J. A. Barltrop et J. D. Coyle

Ce livre est consacré aux états excités des molécules organiques : la création de ces états et les voies rayonnantes et non-rayonnantes par lesquelles les molécules peuvent être désactivées.

L'ouvrage est largement basé sur la première partie du livre précédent intitulé « *Les états excités en chimie organique* », mais répond au besoin d'un texte qui couvre les principes de base de la photochimie de manière compréhensible pour des étudiants. Pour ceux-ci, il contient de plus des problèmes avec les réponses.

Le formalisme mathématique de la mécanique quantique et de la spectroscopie électronique est réduit au minimum, mais on insiste sur les données cinétiques.

Table des matières : Introduction et principes de base. Les états excités : production et propriétés indépendantes du temps. Les états excités : phénomènes dépendants du temps. Extinction des états excités. Recherches sur les mécanismes de réaction. Symétrie orbitale et photochimie. Les chromophores C=O. Applications de la théorie. Index.

1979, 224 p.

E24. Complex hybrides and related reducing agents in organic synthesis. Studies in organic chemistry. Vol. 1 par Andor Hajos

Dans les 30 dernières années, se sont développées des méthodes à multiples possibilités pour les réductions sélectives avec des hydrures complexes et d'autres agents réducteurs.

Actuellement, l'abondance des hydrures disponibles dans le commerce rend souvent la sélection du réactif approprié, difficile.

Ce livre passe en revue tous les hydrures complexes et agents réducteurs apparentés qui existent pour les réductions chimiques dans les synthèses organiques.

Le texte est conçu de manière à rendre la sélection de l'agent réducteur aussi simple et cohérente que possible, cela grâce à un index complet.

Il s'agit d'un ouvrage de référence important qui rendra de grands services pour les travaux quotidiens de laboratoire car il donne un accès facile aux propriétés physiques et chimiques des réactifs.

Extraits de la table des matières : Les hydrures de métaux alcalins et de métaux alcalino-terreux. Le borane et ses dérivés. L'hydrure d'aluminium et ses dérivés. Les silanes. Les hydrures de métaux de transition. Procédés analytiques pour la détermination des hydrures complexes et des agents réducteurs apparentés. Aspects mécanistiques des réductions avec des hydrures complexes...

1979, 400 p.

Chimie physique

E24. Chemical effects of nuclear transformations in inorganic systems

par Garman Harbottle et Alfred G. Maddock

Ce livre rassemble les principales données expérimentales dans ce domaine, ainsi que leur interprétation.

Les auteurs en sont des experts engagés dans la recherche, et l'ouvrage résume les informations les plus récentes sur les effets chimiques des transformations nucléaires dans les systèmes minéraux, en expliquant en détail la théorie et les mécanismes de tels processus. On y compare aussi les données expérimentales avec les prédictions théoriques qui avaient été faites.

Ce livre s'adresse à des spécialistes de la chimie physique et de la chimie minérale ainsi qu'à des physiciens et à des biologistes intéressés par les transformations nucléaires.

1979, 540 p.

État solide

E24. The control of the reactivity of solids

par V. V. Boldyrev, M. Bulens et B. Delmon

Ce livre examine les facteurs qui influencent la réactivité des solides, et insiste sur le contrôle des processus chimiques qui interviennent dans des applications pratiques.

Il passe en revue la littérature sur ce sujet et explique les facteurs qui déterminent la réactivité des solides, principalement dans les phénomènes de décomposition et dans les réactions avec les gaz. Après un premier chapitre d'introduction, les auteurs rappellent les

données de cinétique indispensables à la bonne compréhension de l'ouvrage et présentent quelques idées modernes sur les relations entre le mécanisme chimique de la réaction et l'effet cinétique observé. Les trois chapitres suivants traitent respectivement des caractéristiques globales, des propriétés de surface et de l'influence des phases solides étrangères. Ensuite, vient un chapitre consacré à des problèmes spécifiques comme le couplage de réactions et l'effet des radiations à haute énergie.

Le dernier chapitre conclut l'ouvrage en donnant une vue générale du problème.

Ce livre s'adresse à des chimistes et à des spécialistes du verre, de la céramique et de la métallurgie.

1979, 226 p.

Industrie

Bases de la technologie chimique par Hopp et Vollrath

La technologie chimique regroupe des connaissances des domaines de la chimie, de la physique et de la technologie. Le but de ce livre est de transmettre ces connaissances à la génération à venir dans l'industrie chimique. Le livre de Hopp présente la terminologie de base, traite des lois chimiques et physiques, introduit le lecteur dans le monde de l'ingénieur, donne des vues sur les méthodes de mesure et de contrôle ainsi que les aspects essentiels de la sécurité.

L'ouvrage peut être utile également aux étudiants en tant qu'introduction à la technologie chimique. Nous recommandons cet ouvrage aux experts de l'industrie, techniciens de laboratoire, assistants et professeurs de chimie.

1979, 450 p.

N84. Seawater corrosion handbook 1979 par M. M. Schumacher

Ce livre donne des informations détaillées sur le comportement des matériaux utilisés dans les installations exposées aux environnements marins.

Le développement continu des technologies comme les forages en mer, exige la mise au point de matériaux métalliques et non-métalliques qui résistent à ce genre de travaux.

Des recherches ont été menées sur ce sujet, en laboratoire, et dans plusieurs sites océaniques, et ce livre en rassemble les principaux résultats. Il examine les facteurs responsables de la détérioration des aciers, du cuivre, du nickel, de l'aluminium, du titane et de divers alliages lorsqu'ils sont exposés à des environnements qui vont de l'air marin jusqu'aux sols océaniques.

Les différents types de corrosion sont discutés.

Particulièrement intéressant est le chapitre qui explique, en détail, et sous forme de tableau, les changements dans les taux de corrosion lorsque les engins se trouvent à différentes profondeurs.

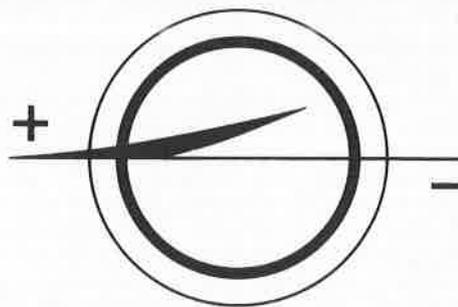
Un chapitre aussi, est consacré à l'action de l'eau de mer sur les non-métaux (polymères, céramiques, papiers, textiles, bandes magnétiques, etc...) et au comportement d'objets électroniques, d'agents de propulsion, ou d'explosifs.

On explique aussi le rôle joué par les bactéries dans la corrosion marine et les mécanismes de la corrosion contrôlée biologiquement. Une bibliographie annotée est présentée, dans un chapitre distinct, pour guider le chercheur dans la littérature générale sur la corrosion marine.

1979, 494 p.

E24. Progress in filtration and separation. Volume 1 par R. J. Wakeman

Il s'agit du premier volume d'une nouvelle série consacrée aux recherches en cours et aux nouveaux résultats obtenus dans le domaine de la filtration et des différentes techniques de séparation.



ELECTROPHORESIS

The official journal of the newly founded
Electrophoresis Society

Editor-in-Chief

Prof. B. J. Radola, Technische Universität
München

Associate Editor

Prof. R. C. Allen, University of South Carolina

Electrophoresis is one of the most important methods for the investigation of biological materials and probably the most efficient procedure for the analysis of proteins and other charged species.

Despite the wide-spread use and the rapid development of electrophoretic methods there was, so far, no journal in existence that was entirely devoted to this field.

Electrophoresis is designed to close this gap. It will provide a unique forum for the publication of contributions that were, in the past, scattered throughout different journals and very often escaped the attention of those engaged in the development and use of electrophoretic methods.

Research reports will be described with particular emphasis on advanced methods of electrophoresis. Topics will include new and improved analytical and preparative methods and theoretical aspects.

Electrophoresis will stimulate communication between scientists in many fields such as biochemistry, clinical chemistry, genetics, immunology, microbiology and food science by presenting innovative applications of electrophoretic methods.

Electrophoresis publishes articles predominantly in English, but also accepts contributions in German and French. The highest editorial standards are obtained through the cooperation of an Editorial Board, composed of world-renowned specialists, assuring the reader that each and every article will demonstrate a new concept of approach.

Electrophoresis publishes original papers, short communications and review articles. Other features will include book reviews, important conference dates and miscellaneous information.

1980. Volume 1. Published bimonthly. Annual subscription rate DM 176, – plus postage and handling fee. (Orders for the U.S.A. and Canada will be invoiced in US \$)

Sample copies are
available on request.



Weinheim · Deerfield Beach, Florida · Basel
P.O. Box 1260/1260 · D-6940 Weinheim

De nombreux auteurs y examinent les procédés qui concernent la manipulation de matériaux particuliers, et spécialement les séparations fluide/solide.

L'utilité et les applications de séparations spéciales et inhabituelles y sont aussi discutées.

Ce premier volume comprend des textes sur l'efficacité des processus de séparation, sur les récents développements de l'osmose inverse, sur les séparations magnétiques, et sur les absorbants à grande surface. Cet ouvrage s'adresse aux étudiants et aux chercheurs qui s'intéressent à la pollution industrielle, à l'extraction minérale, à la technologie des poudres, et aux techniques de séparation en général. Extraits de la table des matières : Adsorption sur des surfaces hétérogènes. Études sur les procédés de sédimentation, de filtration et de déshydratation accentués électriquement. La théorie de la filtration sur lit profond. L'efficacité des procédés de séparation...

1979, 346 p.

W24. Bailey's industrial oil and fat products. Volume 1. 4th Ed. par D. Swern

Ce livre explique, à la fois, les théories modernes et les modes pratiques de manipulation, de formulation et d'isolation des matières grasses tant à l'échelle industrielle qu'à l'échelle des laboratoires.

La théorie y est suffisamment poussée pour permettre le développement de nouveaux concepts et de nouveaux produits, et il contient des informations sur les procédés technologiques et sur des systèmes d'évaluation statistique.

L'ouvrage est écrit par des experts de renommée mondiale et reprend de nombreux tableaux et illustrations ainsi qu'une bibliographie très complète.

Extraits de la table des matières : Structure et composition des matières grasses et des huiles. Composition et caractéristiques de matières grasses et d'huiles particulières. Traitement, stockage et triage d'huiles et de produits contenant de l'huile. Les savons. Agents tensio-actifs à base de matières grasses. Peintures, vernis et produits dérivés...

1979, 910 p.

Industries alimentaires

A4. Plant pigments, flavors and textures. The chemistry and biochemistry of selected compounds par N. A. Michael Eskin

Depuis la publication du premier ouvrage de ce même auteur (« Biochimie des aliments »), de nombreuses communications et revues consacrées à la chimie et à la biochimie des aliments sont venues grossir la documentation sur ce sujet. Mais il manquait toujours un texte plus spécialisé s'adressant aux étudiants de dernière année et aux chercheurs. Ce livre vise à remplir ce vide ; il est précis et complet et examine les aspects les plus importants de la couleur, du goût et de la texture des aliments fabriqués à partir de plantes.

Extraits de la table des matières :

Les pigments alimentaires : détérioration et stabilisation. Les dérivés tétrapyrolles : les chlorophylles. Les dérivés isoprénoides : les caroténoïdes...

Les agents naturels responsables du goût des aliments : leur biogénèse et leurs effets sur la qualité. Les composés du soufre : biogénèse. Les terpénoïdes et flavonoïdes...

Les agents responsables de la texture des aliments : la membrane

cellulaire végétale : cellulose et hémicellulose. Les substances pectiques. Lignine. Protéines...

1979, 232 p.

A145. Sugar : science and technology par G. G. Birch et K. J. Parker

Ce livre reprend les 22 communications présentées à un symposium « Industrie-université » qui eut lieu à l'Université de Reading, en avril 78, sur les sciences et les technologies du sucre.

Actuellement, les chercheurs travaillent sur des modifications chimiques du sucrose à des fins non-alimentaires : détergents, combustibles, surfactants et polymères.

D'autre part, de nouvelles formes de sucre sont maintenant disponibles pour l'industrie alimentaire ; il s'agit du glucose, du fructose, des sirops de glucose (dérivés de l'amidon du maïs), de sirops de glucose hydrogéné, et du xylitol.

Ce livre s'adresse à des chimistes des hydrates de carbone, à des nutritionnistes, et aux spécialistes de l'industrie du sucre.

Extraits de la table des matières : Histoire de l'industrie du sucre. Progrès dans la technologie du sucre de betterave. Possibilités d'usages industriels du sucrose. Les nouveaux sirops de glucose hydrogéné. Les propriétés, la fabrication et l'utilisation du fructose comme matière première industrielle. Le xylitol, ses propriétés et ses applications. Perspectives pour les hydrates de carbone édulcorants dans les boissons non-alcoolisées. Les sucres en médecine.

1979, 470. p.

Polymères

A145. Styrene polymers : technology and environmental aspects

par C. A. Brighton, G. Pritchard et G. A. Skinner

Le styrène est un monomère important pour la production des plastiques, des caoutchoucs et des résines synthétiques.

Ce livre est consacré aux nouveaux progrès réalisés dans l'industrie des polymères du styrène, et aussi aux problèmes écologiques que cette industrie provoque, comme celles de tous les polymères synthétiques : fumée, feu, toxicité, utilisation d'énergie, règlements d'emballage, etc...

Dans le cas du styrène, des études ont montré que le monomère est remarquablement dépourvu de risque toxique connu, et que les polymères présentent l'énorme avantage d'être fabriqués facilement et avec peu d'énergie. Ceux-ci constituent, de plus, d'excellents isolants.

Ce livre examine les différents polymères du styrène, dont le polystyrène et ses copolymères, les nouveaux élastomères thermo-plastiques, les caoutchoucs conventionnels styrène-butadiène, les résines thermodurcissables à liaisons croisées avec le styrène, et aussi les polymères des dérivés du styrène. Il décrit les principales méthodes de fabrication en insistant spécialement sur l'hygiène industrielle et sur les propriétés.

Un chapitre est consacré aux matériaux d'emballage avec une section sur la protection de la nourriture. On y examine aussi la chimie de base du monomère et la littérature récente sur sa toxicologie. On y donne, de plus, des procédés analytiques pour l'estimation du monomère styrène dans différentes matières comme le sang, les résines, l'air, etc... et pour l'identification des polymères du styrène.

1979, 281 p.

Chercheurs, ne cherchez plus.



Prolabo, premier fabricant français de produits chimiques de laboratoire présente une gamme complète d'échantillons types, Euro-échantillons, étalons et repères spectrographiques.

Les échantillons types sont des matériaux homogènes, de composition bien connue, issus de produits industriels (aciers, ferro-alliages, agglomérés, scories, laitiers) ou de produits naturels (minerais). Ils sont livrés avec un certificat d'analyse.

Prolabo a l'exclusivité de la vente en France des échantillons type de provenance suivante :

France : Institut de Recherches de la Sidérurgie Française (IRSID);

Grande-Bretagne : Bureau of Analysed Samples Ltd (BAS), Moore, Boundy, Hamill Analytical Ltd (MBH);

Allemagne : Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM).

Prolabo fabrique également les réactifs suivants: NORMATOM[®] (réactifs ultrapurs), NORMAPUR[®] (produits RP pour analyses), RECTAPUR[®] (produits purs).

Ces différents produits et plus de 4000 autres sont présents dans un nouveau catalogue de plus de 300 pages, ouvrage essentiel que doit posséder chaque laboratoire.

PROLABO
Participe à vos recherches



new

□ Dahlem Workshop Reports

Biomedical Pattern Recognition and Image Processing

Life Sciences Research Report 15
1979. 443 pages with 76 figures and 7 tables
Softcover. DM 54,—. ISBN 3-537-12017-3

The use of computers for the processing of biomedical data is growing while it faces a number of challenging questions. A group of specialists in pattern recognition, signal processing, computers and the biomedical sciences examine here the applicability of general pattern recognition and image processing methods to specific biomedical problems. This volume presents their views and suggestions for the development of the field.

□ L. De Vries/H. Kolb

Dictionary of Chemistry and Chemical Engineering

2nd revised and enlarged edition
Volume 2: English/German

1979. IX. 783 pages. DM 220,—.
ISBN 3-527-25781-0

This specialized trade dictionary, now available in its second edition, contains 80 000 terms and expressions, completely covering the fields of chemistry and chemical engineering.

□ R. M. Kunstadt

The Protection of Personal and Commercial Reputation

A Study of the Law in Western Europe and the United States

Series: IIC Studies, Volume 3 1980. Approx. 116 pages. Softcover. Approx. DM 58,— ISBN 3-527-25697-0

This study concentrates on assertions falling within the area of conceptual overlap between the notions of personal and commercial reputation.

To order write:

Verlag Chemie GmbH

P. O. Box 1260/1280
D - 6940 Weinheim



VOS SOLS CIMENT sans poussière propres et colorés, intouchables et faciles à laver

Pourquoi laisser le ciment brut, gris, triste, poussiéreux et d'entretien difficile, alors qu'il est si facile d'y appliquer vous-même, avec un simple pinceau, le revêtement plastique liquide à durcisseur "MATCOSOL".



SUPPRIME LA POUSSIÈRE

Le MATCOSOL forme un enduit d'une dureté exceptionnelle, lisse mais anti-dérapant qui évite la désagrégation du ciment.



ENTRETIEN FACILE

Le ciment devient imperméable, anti-acide, anti-graisse et se lave à grande eau comme un carrelage courant.



VOS SOLS EN COULEUR

Grâce aux 10 nuances décoratives du MATCOSOL le ciment devient gai, clair et agréable.



fait merveille partout

Balcons, terrasses, loggias, perrons, piscines, bassins, etc...
Garages, salles d'eau, cuisines, couloirs, chaufferies, sous-sols.

MATCOSOL EST UN REVÊTEMENT ÉCONOMIQUE

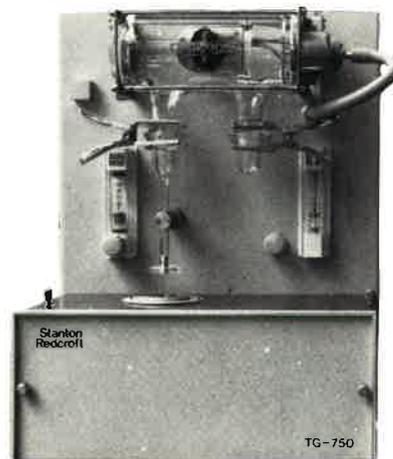
Demandez la liste de nos
926 distributeurs à :



21, RUE DE LA PAIX
75002 PARIS
TÉL : 742.07.45 +

MICROTHERMOBALANCE STANTON

DEMONSTRATION
DOCUMENTATION - PRET



- Température de programmation ambiante jusqu'à 1 000 °C
- Four refroidi par eau
- Aucune inertie thermique
- Possibilité d'essai six minutes après le précédent
- Vide, atmosphère contrôlée
- Poids d'échantillon : 1 mg



Verfileco

30, rue du Rendez-vous
75012 PARIS

Tél. : 628 38 00 +

Télex 210311 F/186

CHROMATOGRAPHIE

Haute résolution
à colonnes capillaires

De conception entièrement nouvelle, ces appareils ont été pensés pour répondre aux exigences de la chromatographie haute résolution à colonnes capillaires.

FRACTOVAP 4160 à côté de la chambre "SPLITLESS" bien connue, on dispose d'un sas d'injection qui permet l'introduction de l'échantillon en phase liquide dans la tête de la colonne.

FRACTOVAP 2900 équipé de la chambre "SPLITLESS", cet appareil comportant un grand four permet de débiter l'analyse à basse température.

Egalement **FRACTOVAP 2151** qui peut suivant les besoins être équipé d'un injecteur à aiguilles de verre mobile (ROSS) ou d'une chambre "SPLITLESS".

**CARLO ERBA
STRUMENTAZIONE**
Vous offre l'avance technique



Pour tous renseignements complémentaires

ERBA SCIENCE

4, Rue FREDERIC-MISTRAL
75015 PARIS
TEL : (1) 557.32.30
TELEX : ERBADAS 270373 F

**ABSORPTION
ATOMIQUE I.L.**

NOUS AVONS LES RÉPONSES QUE VOUS ATTENDEZ!



FORMATION ?



INSTALLATION ?



PERFORMANCES ?



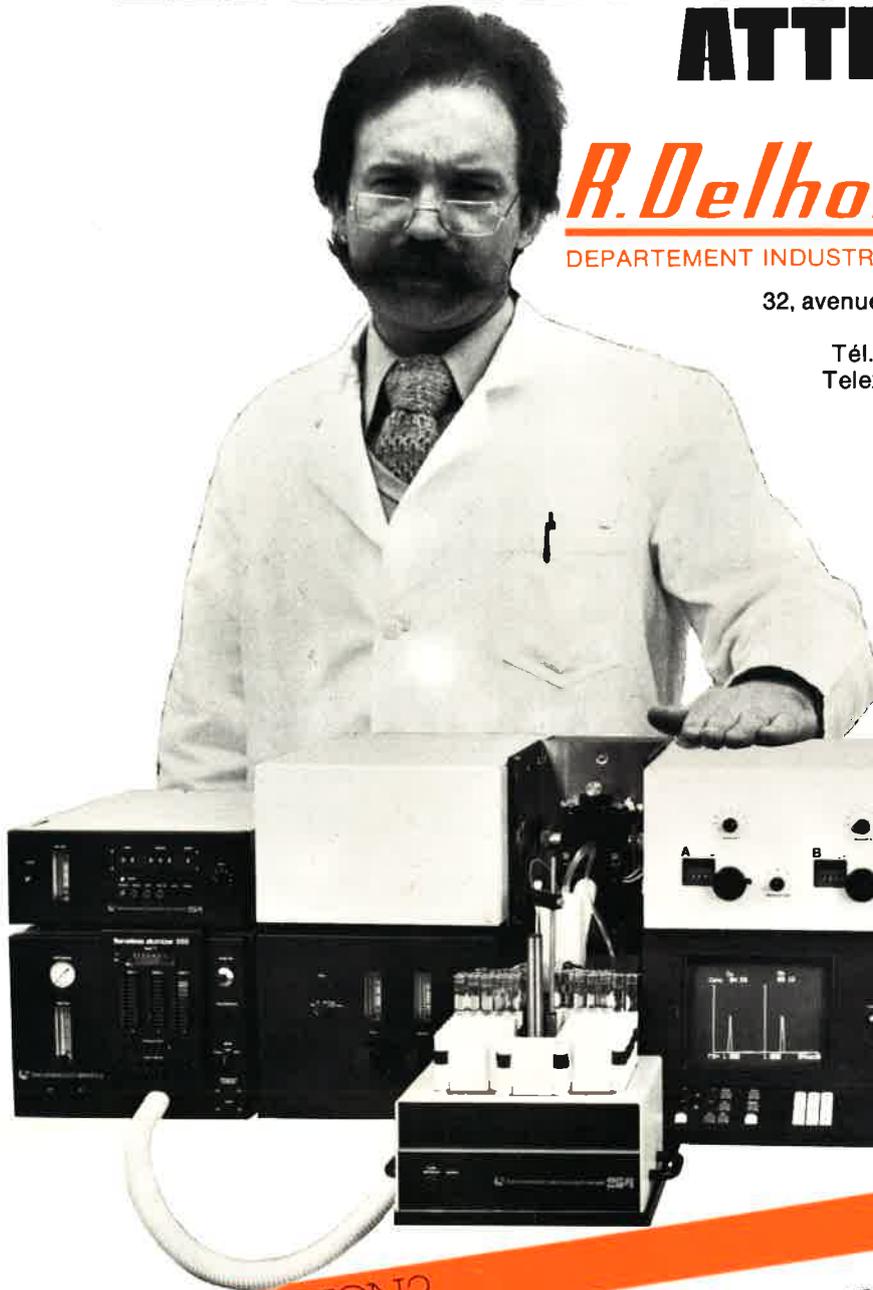
GARANTIES ?



MANIPULATIONS ?



.....



R. Delhomme *et Cie* **RDL**
DEPARTEMENT INDUSTRIE

32, avenue de Saint Mandé B.P. 35
75562 PARIS CEDEX 12
Tél. 346-11-44 (lignes groupées)
Telex 670652 PULMO-PARIS

**Instrumentation
Laboratory**

FORMATION ?

INSTALLATION ET MISE EN ROUTE PAR NOS SPECIALISTES.
STAGE DE FORMATION DANS NOTRE CENTRE DE FORMATION PROFESSIONNELLE.
STAGE TECHNIQUE DANS VOTRE LABORATOIRE PAR NOTRE INGENIEUR D'APPLICATIONS.
SUIVI SYSTEMATIQUE DES UTILISATEURS : APPLICATIONS NOUVELLES
AMELIORATIONS TECHNOLOGIQUES
NOUVEAUTES

GARANTIE ?

PERFORMANCES GARANTIES PAR CAHIER DES CHARGES.
RAPIDITE D'INTERVENTION DU SERVICE APRES-VENTE GRACE A NOTRE IMPLANTATION REGIONALE
EFFICACITE DU DEPANNAGE GRACE A LA COMPETENCE DES TECHNICIENS ET A LA DISPONIBILITE
DES PIECES DETACHEES.
CONTRAT D'ENTRETIEN GARANTISSANT NOS DELAIS D'INTERVENTION.

QUALITES TECHNOLOGIQUES ?

SYSTEME OPTIQUE SIMPLE ET EFFICACE.
MONOCHROMATEUR A HAUTE RESOLUTION ET GRANDE ENERGIE.
CORRECTION DE FOND PAR ARC DEUTERIUM TRES EFFICACE.
ENSEMBLE DE BRULEUR SENSIBLE, CHIMIQUEMENT INERTE, A SECURITES MULTIPLES.
ANALYSE AUTOMATIQUE COMPLETE.
MANIPULATION SIMPLIFIEE ET PREVENTION DES ERREURS PAR LE " DIALOGUE " AVEC L'ECRAN
DE VISUALISATION.

Appelez vite le 346.11.44.

<p>Agrochimie, aliments 1, 5 Biochimie, biologie 2, 3 Chimie analytique, analyse 9, 11, 12, 17 Chimie de coordination 2 Chimie minérale 4 Chimie organique 1, 2, 3 Chimie théorique 15 Énergie 8</p>	<p>Formation continue, annonces dans le texte Génie chimique 10 Industrie 4, 6, 7, 8, 10, 15, 16, 17 Prix 13 Publications 14, 15, 16, 17 Salons 9, 10 Vide 6</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

* Cette rubrique rassemble des informations qui appellent, éventuellement, une participation ou une demande du lecteur : appels d'offres, colloques, congrès, formation continue, prix, salons, etc... Consulter également la rubrique F.F.C.

Les subventions pour participation à des congrès à l'étranger

Les chercheurs, qu'ils soient à l'Université ou au C.N.R.S., sont parfaitement conscients de la nécessité des contacts personnels avec leurs collègues étrangers. Ces relations s'établissent soit au cours de congrès, colloques,... soit au cours de visites suivant ces réunions scientifiques. On se rend parfaitement compte de l'intérêt manifesté par les chercheurs travaillant en France pour ce genre d'échanges lorsque l'on collationne les demandes de subvention pour participation à des congrès à l'étranger.

Comment sont subventionnées les participations aux congrès ?

Ces subventions proviennent de deux sources financières, le C.N.R.S. et le Comité National de la Chimie, mais, en définitive, ces deux organismes sont alimentés par le Ministère des Affaires Étrangères, Direction générale des relations culturelles scientifiques et techniques (D.G.R.C.S.T.)

Certains chercheurs, souvent, croient augmenter leurs chances en présentant d'une part, une demande au C.N.R.S., et d'autre part, en s'adressant directement à la D.G.R.C.S.T. En réalité, cette dernière fait suivre tous les dossiers qu'elle reçoit au Comité National de la Chimie qui joue, auprès du Ministère, le rôle de conseiller scientifique. Le Comité National de la Chimie les étudie et les prend éventuellement en charge grâce à la dotation reçue de la D.G.R.C.S.T.

Comment sont examinées les demandes ?

Aussi, afin d'éviter que soient faites, par les intéressés, deux demandes et afin d'éviter qu'elles soient examinées suivant des critères trop différents par le Comité National de la Chimie et le C.N.R.S., ces deux organismes ont pris l'habitude de traiter les dossiers conjointement par le biais d'une commission mixte. Ces organismes n'ont pas les mêmes raisons d'être et n'ont pas nécessairement des objectifs rigoureusement identiques, ainsi les dossiers sont regardés sous deux éclairages et avec des priorités différentes dans le choix des critères déterminants. Ainsi, ces façons de voir différentes permettent de mieux peser chaque cas particulier en introduisant des éléments de décisions plus variés.

Où envoyer les demandes ?

Pour que cette façon de travailler puisse pleinement porter ses fruits, et puisque les dossiers sont étudiés en commission, il est indispensable que les demandes soient connues en temps utile car on ne peut pas réunir la commission dix fois par an.

Les dossiers peuvent être adressés, soit au C.N.R.S., soit au Comité National de la Chimie. De toute façon, ils seront regroupés. Le C.N.R.S. distribue des imprimés spéciaux de demande qu'il faut utiliser. Il est rappelé que les demandes adressées à titre individuel au Ministère des Affaires Étrangères sont envoyées par ce dernier au Comité National de la Chimie pour examen.

Le C.N.R.S. et le Comité National de la Chimie sont très conscients du fait que l'on ne sait pas toujours longtemps à l'avance si l'on se rendra à tel ou tel congrès. C'est pourquoi, les dates limites d'envoi de ces dossiers ont été étalées dans le temps : le 15 septembre pour les congrès du 1^{er} trimestre de l'année qui suit, le 15 décembre pour le 2^e trimestre, le 15 mars pour le 3^e trimestre et le 15 mai pour le 4^e trimestre. Il est vivement recommandé de se conformer à ces dates limites. En effet, les chercheurs doivent être prévenus le plus tôt possible de la suite donnée à leur demande. Il y a donc une réunion organisée assez rapidement après la date limite de dépôt; un dossier arrivant après la réunion ne peut plus être étudié, même s'il est valable, car la subvention disponible a été distribuée par la commission.

Un bref bilan pour 1979

Pour conclure, citons quelques chiffres. En 1979, 400 demandes ont été reçues. Parmi elles, 120 ont eu une suite favorable, permettant ainsi aux bénéficiaires de participer à 70 congrès à l'étranger.

Rappelons également que ces subventions ne sont accordées que pour les frais de voyage et jamais pour les frais de séjour ou d'inscription aux congrès, suivant la règle de la D.G.R.C.S.T. dont l'aide importante facilite ainsi grandement les déplacements des chercheurs, ce dont nous lui sommes très reconnaissants.

1. Conférences du Groupe des laboratoires de Vitry-Thiais

Les conférences ont lieu, à 10 h 30, dans l'auditorium, 2, rue Henri-Dunant, 94320 Thiais (Tél. : 687.48.40).

Mercredi 16 avril 1980, M. Sutherland (Université de Manchester) :
Titre non parvenu.

Lundi 21 avril 1980, M. D. M. R. Barton (I.C.S.N. de Gif-sur-Yvette) :
L'invention de nouvelles réactions.

Lundi 12 mai 1980, M. A. J. Deeming (University College London) :
Acyl, formyl, amino carbonyl and hydroxy carbonyl complexes.

Lundi 19 mai 1980, M. F. Bernardi (Université de Bologne) :
Quantitatives non empirical estimates of the effects of orbital interactions.

2. Séminaires de chimie organique d'Orsay

Ces séminaires auront lieu à l'Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, Salle des Conférences, bâtiment 400, à 16 h 30, aux dates suivantes :

Jeudi 17 avril 1980, F. Mathey (IRCHA-CNRS, Thiais) :
Nouveaux progrès dans la chimie des phosphorés.

Jeudi 24 avril 1980, A. Michalowicz (LURE, Université Paris-Sud) :
EXAFS (Extended X-Ray Absorption : Fine Structure) : une méthode d'analyse structurale de complexes de coordination en absence de monocristaux. Exemples d'application.

Jeudi 8 mai 1980, C. Mioskowski (É.N.S. de Chimie de Strasbourg) :
Synthèse totale du SRSA, un composé impliqué dans certains types d'allergie.

Mardi 13 mai 1980, M. Blackburn (Imperial College, Londres) :
Utilisation des vapeurs des métaux de transition pour la synthèse et la catalyse.

Jeudi 22 mai 1980, M. A. J. Deeming (University College, Londres) :
Triply-bridging ligands in clusters.

Jeudi 29 mai 1980, M. Bertrand (Faculté des Sciences St-Jérôme, Marseille) :
Les oxydes d'allène comme intermédiaires en synthèse organique.

Jeudi 5 juin 1980, M. E. Torrelles (Montpellier) :
Synthèse de composés organiques conducteurs.

3. Séminaires de l'École Normale Supérieure

Les réunions ont lieu dans la salle des conférences (rez-de-chaussée) du Laboratoire de chimie (24, rue Lhomond, Paris V^e), à 17 heures.

Mardi 29 avril 1980, M. S. David (Université de Paris Sud, Orsay) :
Biosynthèse des fragments pyrimidine et thiazole de la thiamine : certitudes et zones d'ombre.

Mardi 6 mai 1980, M. J. Chuche (Université de Reims) :

Cyclopropanes fonctionnalisés et hétérocycles oxygénés par thermolyse d'époxydes.

Mardi 13 mai 1980, M. L. Stella (CNRS, Université d'Aix-Marseille) :

Les effets de la substitution capto-dative : synthèses et réactivités radicalaires.

Mardi 20 mai 1980, M. J. Salaun (CNRS, Université Paris Sud, Orsay) :

L'hémiacétal de la cyclopropanone : préparation, réactivité, applications en synthèse.

4. Le 7^e Congrès international de la chimie des ciments

Le 7^e Congrès international de la chimie des ciments aura lieu à Paris, du 30 juin au 5 juillet prochains.

Cette manifestation réunira des chercheurs du monde entier qui présenteront près de 300 communications.

Les thèmes traités sont les suivants :

- Influence des matières premières, des combustibles et des procédés de fabrication sur la structure et les propriétés des clinkers.
- Hydratation des ciments portland sans constituants secondaires.

- Structure des laitiers et hydratation des ciments de laitier.

- Structure des pouzzolanes et des cendres volantes et hydratation des ciments aux pouzzolanes et aux cendres volantes.

- Ciments spéciaux.

- Les pâtes de ciment : rhéologie, évolution des propriétés et des structures.

- Réactions aux interfaces entre ciment et granulat dans les bétons et mortiers.

Quatre séminaires compléteront le programme scientifique :

- Rôle du C₃A sous toutes ses formes dans l'hydratation des ciments et leur attaque par les sulfates.

- Insolubilisation, à l'aide de liants hydrauliques, des ions métalliques contenus dans les boues industrielles.

- Économies d'énergie. Vues prospectives.

- Influence des caractéristiques du ciment sur les propriétés du béton.

Tous renseignements au Secrétariat général du congrès, CERILH, 23, rue de Cronstadt, 75015 Paris. Tél. : 531.18.10.

5. XI^e Congrès des chimistes théoriciens d'expression latine

Le XI^e Congrès des chimistes théoriciens d'expression latine aura lieu à Pau, du 8 au 11 septembre 1980.

Le programme est le suivant :

- mises au point sur quelques grands thèmes de la chimie quantique ;

- exposés d'ouverture sur des disciplines voisines ;

- communications (sessions de communications par affiches et d'exposés sur l'activité des Laboratoires) ;

- foire à la technique (échange d'expériences informatiques et bourse aux programmes) ;

Renseignements et inscriptions : Prof. M. Chaillet, Laboratoire de chimie structurale, Faculté des Sciences, Avenue Philippon, 64000 Pau, France.

6. 8^e Congrès international du vide

Ce congrès, qui se tient tous les trois ans, est la plus importante manifestation mondiale dans le domaine des techniques du vide et des couches minces. Après avoir eu lieu à Boston (1971), Kyoto (1974), Vienne (1977), il se tiendra, du 22 au 26 septembre 1980, à Cannes, sous l'égide de la Société Française du Vide. A ce jour, plus de 1 200 congressistes représentant 38 pays ont manifesté leur désir d'y participer.

Pour tous renseignements complémentaires contacter M. M. Croset, Thomson-C.S.F., Domaine de Corbeville, 91401 Orsay. Tél. : 941.82.40.

7. Congrès européen sur le recyclage des huiles usagées

Organisé par l'Union Européenne des Indépendants en Lubrifiants, ce congrès aura lieu au Palais des Congrès, à Paris, du 30 septembre au 2 octobre 1980.

En dehors des Sociétés des pays membre de « l'Europe des Neuf », une importante participation est attendue du monde entier et, notamment celle des adhérents de l'« Association of Petroleum Re-refiners » des États-Unis.

Par ailleurs, se tiendra dans le cadre de ce Congrès une exposition des matériels et des différentes techniques ayant trait au raffinage. Enfin on notera que le dernier jour sera consacré à l'organisation de tables rondes, dirigées chacune par un spécialiste d'un domaine particulier permettant aux congressistes d'obtenir une complète information.

Pour tous renseignements complémentaires : Syndicat National des Fabricants Raffineurs d'Huiles de Graissage, 44, rue de la Boétie, 75008 Paris. Tél. : 563.41.79.

8. Stockage thermique de l'énergie solaire

L'Organisation néerlandaise pour la recherche scientifique appliquée (TNO) organisera, sur ce thème, un symposium international les 5 et 6 novembre 1980, à Amsterdam (Hôtel Hilton).

Pour tous renseignements : Miss E. L. S. Janssen, Technisch Physische Dienst TNO-TH, P.O. Box 155, 2600 AD Delft, Pays-Bas.

9. Mac' 80

Mac' 80, la 20^e Exposition internationale italienne des appareils pour l'analyse chimique, la recherche et les essais se tiendra, du 11 au 15 novembre 1980, à Milan.

Renseignements : Mac' 80, 20149 Milano, via Domenichino, 11, Italie.

10. Interchimie 80

Cette « Exposition internationale des procédés et matériels de génie chimique » se tiendra, du 8 au 13 décembre 1980, au Parc des Expositions de la Porte de Versailles, à Paris.

Au même lieu, et en même temps, se tiendront le Salon du laboratoire ainsi qu'une exposition consacrée aux problèmes de pollution et d'environnement.

Pour tous renseignements : SEPIC-Interchimie, 40, rue du Colisée, 75381 Paris. Tél. : 225.37.76.

11. 5^e Symposium international de chromatographie en phase liquide

Ce symposium qui aura lieu à Avignon, du 11 au 15 mai 1981, sera consacré à la chromatographie en phase liquide sur colonnes sous toutes ses formes. Il n'y aura pas de thème privilégié. Les communications doivent être soumises au Comité scientifique par envoi d'un résumé de 300 mots, avant le 15 novembre 1980 et adressées à : G. Guiochon, Laboratoire de chimie analytique

physique, École Polytechnique, route de Saclay, 91128 Palaiseau Cedex.

12. Euroanalysis IV

Cette conférence européenne de chimie analytique, organisée sous l'égide de la Fédération des Sociétés Chimiques Européennes, se tiendra du 23 au 28 août 1981, à Espoo (près d'Helsinki, Finlande). La date limite pour la réception des résumés des communications est le 1^{er} mars 1981.

Pour toute correspondance : Euroanalysis IV, Association of Finnish Chemical Societies, Mr. Veikko Velamo, Executive Director, Pohj. Hesperiankatu 3 B 10, SF-00260 Helsinki 26, Finland.

13. Un prix pour les auteurs de vulgarisation scientifique

Créé par l'Association des Écrivains Scientifiques de France, le prix Jean Rostand est destiné à encourager la vocation de vulgarisateur scientifique et technique.

Son jury est présidé par le Professeur Pierre Auger, membre de l'Académie des Sciences. Il distinguera, à la fin de l'année, un auteur âgé de moins de 40 ans au 1^{er} juin 1980 qui, par un livre publié entre le 1^{er} janvier 1979 et le 1^{er} juin 1980, aura contribué à rendre la science accessible à un large public. Le dépôt des candidatures sera clos le 1^{er} juin 1980.

Tous renseignements ainsi que le règlement du prix peuvent être demandés à Mme Andrée Goudot, Secrétaire du Prix Jean Rostand, 45, boulevard Murat, 75016 Paris.

14. Journal de la Société Chimique de Tunisie

La Société Chimique de Tunisie, créée en 1978, édite cette revue, dont deux numéros ont paru en mai et novembre 1979.

La revue renferme des articles originaux concernant aussi bien la recherche que l'enseignement et l'industrie.

Pour tous renseignements : Société Chimique de Tunisie, Faculté des Sciences, Département de chimie, Campus universitaire, Tunis.

15. Un livre sur les problèmes agro-alimentaires

L'Institut Pasteur de Lyon et du Sud-Est a pris en charge l'édition de l'ouvrage « Les organisations internationales face aux problèmes agro-alimentaires » de M. Jacques Botrel.

Ce recueil constitue, selon le Dr. Otto Messer, ancien Directeur au Conseil de l'Europe et Vice-Président de l'Association Européenne pour le Droit de l'Alimentation, « un compendium très complet et très clair, facile à consulter » des organisations travaillant dans ce domaine fort vaste.

Pour chacune des grandes institutions intergouvernementales et non gouvernementales, l'auteur donne des indications précises sur leur organisation et parfois leurs règles de fonctionnement, en complément d'un résumé de leurs travaux. Quelques exemples d'élaboration de normes du Codex alimentarius, de directives européennes, etc... permettent de comprendre la genèse souvent complexe et toujours longue de tels textes.

Pour tous renseignements : Institut Pasteur, 77, rue Pasteur, 69365 Lyon Cedex.



ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MARSEILLE

STAGES DE PERFECTIONNEMENT POUR INGENIEUR-CHIMISTE PROGRAMME 1980

- Les perspectives actuelles en documentation automatique 4 avril 1980
- L'informatique au service de l'ingénieur (3 cycles) 12-14 mai 28-30 mai et 11-13 juin 1980

- Les fluides Non-Newtoniens. Rhéologie. Agitation et Transfert Thermique 5-9 mai 1980
- Les bases de la Chimie Inorganique. Application en Synthèse Organique janvier 1980 (repris en 1981)
- Utilisation des Enzymes et Micro-organismes en Chimie Organique. Applications industrielles 2-4 juin 1980
- Techniques chromatographiques appliquées aux problèmes industriels C.P.L. 23-25 avril 1980
C.P.G. 21-23 mai 1980

SERVICE DE FORMATION CONTINUE

Centre de St-Jérôme - Rue Henri-Poincaré - 13397 MARSEILLE CEDEX 4 - Tél. (91) 98.39.01

L'hydrométallurgie appliquée au traitement des matières premières nucléaires (Procédés chimiques et exploitation industrielle)

L'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires organise à Saclay, du 17 au 29 novembre 1980, une session d'études consacrée au traitement des minerais d'uranium. Cette session s'adresse aux ingénieurs s'intéressant à la production de l'uranium et vise à une meilleure compréhension des processus chimiques mis en œuvre industriellement.

Elle présente une synthèse des connaissances de base de la chimie de l'uranium en solution aqueuse et des mécanismes de séparation avec les connaissances des techniques industrielles d'extraction de l'uranium des minerais.

Programme

- Physico-chimie des minerais d'uranium et conséquences sur les procédés industriels de séparation.
- Chimie des ions de l'uranium en solution aqueuse : hydrolyse, complexation, précipitation, système redox.
- Mécanismes des réactions d'extraction de l'uranium : extraction par solvant, échange d'ions.

- Mise en œuvre industrielle de l'extraction de l'uranium : broyage, dissolution, extraction liquide-liquide, échange d'ions.
- Cas des minerais réfractaires et des ressources à basse teneur.
- Concentration et raffinage de l'uranium.
- Problèmes analytiques à l'usine.
- Aspects économiques.
- Visites d'une mine, d'une usine de traitement des minerais et d'une usine de raffinage de l'uranium.
- Visite d'un laboratoire d'études minéralogiques et d'une collection minéralogique.

Frais d'inscription : 6 000 F (repas et voyage compris).

Pour tous renseignements et pour toute demande d'inscription, nous vous prions de bien vouloir vous adresser à Mme De Vos, I.N.S.T.N./S.E.C., B. P. n° 6, 91190 Gif-sur-Yvette. Tél. : 941.80.00, poste 54.59 ou 44.53.

Stages Chimie de P.I.U.T. d'Orsay

Préparation au D.U.T. Chimie

Dans le cadre de la loi sur la Formation continue, l'I.U.T. d'Orsay organise plusieurs cycles de préparation au D.U.T. destinés à des personnes salariées ou ayant déjà eu une expérience professionnelle :

- préparation au D.U.T. en 3 ans, à temps partiel, à partir du niveau baccalauréat ;
- préparation au D.U.T. en 1 an, à temps plein, à partir du niveau baccalauréat + 2 ;
- un cycle préparatoire D.U.T.O. est organisé au profit des stagiaires n'ayant pas ou plus le niveau baccalauréat à raison de 3 soirs par semaine.

La rentrée de ces formations a lieu au mois de septembre.

Stages spécialisés Chimie

- Initiation à la chimie : de novembre 80 à mai 81.
- Atomistique, liaisons chimiques, structure de la matière : du 16 au 19 juin 1980.
- Initiation au génie chimique : en 3 sessions indépendantes : du 9 au 25 juin 1980.
- Initiation aux méthodes chromatographiques d'analyse : du 19 au 23 mai 1980.
- Initiation aux méthodes électrochimiques d'analyse : du 9 au 13 juin 1980.
- Initiation aux méthodes spectroscopi-

ques d'analyse : du 16 au 20 juin 1980.

- Initiation à l'analyse chimique : du 9 au 13 juin 1980.
- Initiation à la thermodynamique chimique : du 19 au 22 mai 1980.
- Thermodynamique pratique : du 30 avril au 25 juin à temps partiel.
- Initiation à la cinétique chimique : du 27 au 30 mai 1980.
- Utilisation des résultats des méthodes physico-chimiques à la détermination des structures (IR, UV, RMN, Spectrométrie de masse) : avril 1980.
- Résonance magnétique nucléaire : du 19 au 23 mai 1980.
- Chromatographie en phase liquide haute performance : du 9 au 13 juin 1980.
- Dosages raisonnés en chimie minérale : du 16 au 20 juin 1980.
- Chimie analytique : du 19 au 23 mai 1980.
- Méthodes d'analyse instrumentale : du 9 au 13 juin 1980.
- Métallurgie expérimentale : tous les jeudis, du 8 mai au 19 juin 1980.
- Initiation à l'optique : du 5 au 9 mai 1980.
- Laser : du 10 au 13 juin 1980.

Renseignements : Mme B. d'Artemare, Formation continue, I.U.T. d'Orsay I, Plateau du Moulon, B.P. 23, 91406 Orsay Cedex. Tél. : 941.00.40, poste 24 ou 03.

16. Utilisation de l'oxyde d'éthylène pour la stérilisation

Le Journal Officiel, du 10 janvier 1980, a publié une circulaire concernant l'utilisation de l'oxyde d'éthylène pour la stérilisation. Le Laboratoire de cosmétologie et de pharmacie industrielle de l'Université de Nantes (Prof. Mme Y. de Roeck-Holtzhauer) signale que deux plaquettes, consacrées à ce problème, (158 et 183 pages) ont été publiées par ses soins à la suite de colloques tenus en 1977 et 1978.

Pour se les procurer, écrire au Laboratoire, 68 boulevard Eugène Orieux, 44000 Nantes. Tél. : (40) 74.23.22.

17. Méthodes d'analyses du plomb et de ses alliages

Le Centre d'Information du Plomb vient de diffuser douze nouveaux documents sur l'analyse du plomb et de ses alliages : 5 documents se rapportant au dosage d'impuretés dans le plomb pur, ce qui porte à 43 le nombre de documents du recueil « Plomb pur », et 7 documents concernant les alliages de plomb, ce qui porte à 13 le nombre de documents de ce deuxième recueil qui n'a débuté qu'en décembre 1978.

Pour tous renseignements, s'adresser au Centre d'Information du Plomb, 79, av. Denfert-Rochereau, 75014 Paris. Tél. : 320.34.37.

Initiation à la détection électrochimique en chromatographie liquide

Les 22 et 23 septembre 1980 auront lieu, au Laboratoire de chimie analytique III de l'Université Cl. Bernard, Lyon I (Pr Porthault), deux journées d'« Initiation à la détection électrochimique en chromatographie liquide ».

Ce stage s'adresse aux chromatographes désireux d'utiliser au mieux un détecteur électrochimique. Après quelques exposés de base (rappels de chromatographie, principes de l'électrochimie), les problèmes posés par l'association des techniques chromatographiques et électrochimiques seront passés en revue. Une large part sera faite aux manipulations : courbes intensité-potentiel et utilisation de divers détecteurs électrochimiques.

Nombres de places limité, coût du stage 1 000 F (repas de midi compris). Pour tout renseignement, s'adresser à Mme M. Bréant ou à M. O. Vittori, Laboratoire de chimie analytique III, Université Cl. Bernard, Lyon I, 69622 Villeurbanne Cedex, Tél. : (7) 889.81.24, poste 36.08 ou 35.37.

La phéncyclidine

Compte rendu du congrès de Porto-Rico (décembre 1979)

Pour la première fois, l'American College of Neuropsychopharmacology a organisé au cours de sa 18^e rencontre annuelle (12 au 14 décembre 1979, à Porto-Rico), une journée spécifique sur la phéncyclidine. Présidée par le Dr E. F. Domino, elle a rassemblé une cinquantaine d'équipes où l'on retrouvait des chimistes, des pharmacochimistes, des biologistes et des psychiatres. Les deux équipes françaises travaillant dans le domaine, l'équipe des chimistes du professeur Patrick Geneste, à Montpellier, et l'équipe des biochimistes du professeur Lazdunski, à Nice, avaient été invitées à y participer. La (phényl-1-cyclohexyl)pipéridine ou phéncyclidine a été mise au point aux États-Unis par les laboratoires Parke Davis (Dr Maddox., Parke Davis, Detroit), au cours des années 1950-1960, comme analgésique et anesthésique sous le nom de Sernyl®. Son introduction en clinique humaine a mis en évidence, au réveil des malades, des atteintes psychologiques graves, parfois de longue durée. Ceci a conduit à son retrait de la clinique humaine et à son classement comme molécule psychodysléptique. La phéncyclidine n'a été retenue sous le nom de Sernylan® que pour la chirurgie vétérinaire, l'immobilisation de gros animaux de laboratoire ou pour la capture d'animaux sauvages.

A la fin des années 60, la molécule est apparue sur le marché illicite de la drogue en Amérique du Nord, d'abord sous de faux labels (L.S.D., amphétamines...), puis sous des noms variables : P.C.P., angel dust, hog, etc.

Très difficile à contrôler, en raison de la facilité relative de sa préparation, le P.C.P. a connu une vogue croissante dans les couches jeunes de la population d'Amérique du Nord, causant de nombreux dégâts, notamment d'ordre psychologique. On estime qu'à l'heure actuelle au moins 7 000 000 de personnes ont utilisé ou utilisent de façon épisodique ou continue le P.C.P. (Dr S. Smith, Université de San Francisco).

L'utilisation chronique du P.C.P. concourt de façon évidente à la montée de la violence allant de simples brutalités à l'assassinat, au suicide ou à l'automutilation (Dr F. Fauman et Dr B. Fauman, Université de Detroit).

Des exposés entendus ainsi que des discussions, on peut dire que les recherches

actuelles sont centrées dans les domaines suivants :

1. relation structure-activité,
2. mécanisme biochimique d'action,
3. tests pharmacologiques *in vivo* ou *in vitro*, caractéristiques d'une activité phéncyclidinique,
4. interprétation psychiatrique des effets de la phéncyclidine,
5. action curative médicamenteuse et psychiatrique.

Ce qui ressort, par contre, clairement, et de façon parfois dramatique, de la journée d'étude de Porto-Rico, c'est l'acuité du problème que pose le P.C.P. aux U.S.A., l'inquiétude créée par la charge de violence potentielle représentée par cette drogue et par l'ignorance relative de la thérapeutique à appliquer par les cliniciens. Cet aspect « non scientifique » correspond à un problème de société ayant des retombées graves sur la sécurité et la santé publique.

Sur le plan strictement scientifique, il ressort de façon non moins claire que le P.C.P. représente un défi comparable, en partie, à celui que fut la compréhension du mode d'action des morphiniques. Ceci explique la compétition très serrée existant entre les équipes qui œuvrent dans le domaine de la phéncyclidine.

On se trouve en présence d'une molécule ayant très vraisemblablement un mode d'action original par rapport à ce qui est connu et dont l'élucidation peut laisser espérer de nombreuses ouvertures :

- Réhabilitation et amélioration de la série par élimination des effets néfastes ; les espoirs pour l'instant paraissent plus concentrés sur la kétamine moins « phéncyclidinique ».
- Découverte d'antagonistes utilisables en thérapeutique.
- Confirmation d'un récepteur spécifique et découverte d'un effecteur endogène.
- Relation croisée entre action morphinique et phéncyclidinique améliorant la connaissance dans les deux domaines.
- Espoir d'amélioration du traitement de la schizophrénie par la connaissance de l'action « schizophrénique » du P.C.P.
- Utilisation de la compréhension du mode d'action du P.C.P. pour la création de nouvelles molécules actives au niveau du S.N.C.

J.-M. Kamenka

Chargé de recherches au C.N.R.S.

Le Symposium spécial de la FEBS

Le programme scientifique du symposium spécial de la FEBS (Fédération Européenne des Sociétés de Biochimie), qui a réuni

environ 650 participants à Dubrovnik, du 17 au 21 avril 1979, a permis d'aborder certains secteurs fondamentaux de l'enzymologie contemporaine. Le symposium était en fait divisé en cinq sections. La première

était consacrée à la régulation de l'activité enzymatique avec notamment des exposés généraux sur la structure et la caractérisation des enzymes, le mécanisme de leur action et l'allostérie. La seconde était dédiée aux enzymes impliquées dans la biosynthèse des acides nucléiques et des protéines (biosynthèse des DNA et des RNA, biosynthèse des protéines, méthylation des acides nucléiques). Une autre et importante section était consacrée aux enzymes protéolytiques, notamment leur isolement, leur structure, leurs inhibiteurs et la façon dont ils sont impliqués dans certains processus biologiques essentiels. Après les enzymes chez les organismes parasites, venait une copieuse section sur l'enzymologie clinique (méthodes de dosage, effets des médicaments, emploi des enzymes pour le diagnostic des affections). Ainsi se trouvait établi un bon équilibre entre les aspects fondamentaux et appliqués de l'enzymologie. On notera que la conférence de clôture (Structure de la synthétase des acides gras chez la levure) a été prononcée par Feodor Lynen, Prix Nobel de physiologie ou médecine, quelques mois seulement avant sa mort. Les conférences d'ouverture ont été présentées par Sir Hens Krebs et par le Professeur Pierre Desnuelle, Membre de l'Institut.

Le commerce extérieur de la chimie suisse en 1979

Les tendances qui s'étaient déjà manifestées au cours des trois premiers trimestres de l'année 1979 ont été confirmées par les résultats annuels du commerce extérieur de la chimie. L'accroissement sensible des importations s'est même renforcé et l'augmentation des exportations est restée légèrement au-dessous du chiffre prévu. L'ensemble de l'industrie chimique a vu ses exportations progresser de 4,2 % en 1979 pour atteindre 8,80 milliards de francs, ce qui correspond à un taux de croissance légèrement supérieur à celui de l'année passée (2,6 %). Dans la même année, l'accroissement des exportations de la chimie (4,2 %) a été toutefois légèrement inférieur à celui des exportations de l'ensemble de l'économie (5,4 % en valeur nominale et sans correction du renchérissement). Au cours de la même période, les importations de la chimie ont connu une hausse extrêmement sensible de 22,1 % pour s'établir à 5,27 milliards de francs, alors qu'elles avaient enregistré un recul de 6,2 % en 1978. Cette forte hausse a été supérieure à celle de l'ensemble des importations de l'économie suisse (15,2 %). Pour cette raison, on a également enregistré un recul sensible du solde actif du commerce extérieur de la chimie, qui s'est élevé à 3,53 milliards de francs en 1979, soit 14,5 % de moins que l'année précédente (1978 : 4,12 milliards). Conséquences de l'évolution présentée ci-dessus (taux de croissance des exportations de la chimie inférieur à celui de l'ensemble de l'économie) : la part de la chimie aux exportations a diminué légèrement, soit de 0,2 points pour atteindre 20,0 % (1978 : 20,2 %). En raison de la forte

augmentation des importations, la part aux importations a en revanche, légèrement augmenté, pour se situer à 10,8 % (1978 : 10,2 %).

On note principalement :

- Une stagnation des ventes à l'étranger de l'industrie pharmaceutique : croissance totale : 4,2 %.
- Une forte augmentation des importations dans tous les domaines : 22,1 % au total. Des partenaires commerciaux importants de la chimie suisse sont restés, en 1979, l'Afrique, l'Asie et l'Amérique, qui ensemble ont absorbé 34,8 % des exportations (soit respectivement 5,5 %, 15,1 % et 14,2 %), proportion légèrement en hausse par rapport à celle de l'année précédente (34,2 %). On observe avec intérêt que les exportations à destination des pays de l'OPEP, c'est-à-dire des « nouveaux marchés » ont encore correspondu, en 1979, à 5,3 % (année précédente : 5,5 %) des exportations totales de l'industrie chimique, s'élevant ainsi au total à 467,5 millions de francs. En ce qui concerne les importations, mis à part l'Europe (86,9 %) et les États-Unis (9,6 %), toutes les autres régions du monde n'ont qu'une importance mineure dans l'approvisionnement de la Suisse, puisque ces deux régions ont fourni à elles seules 96,5 % (1978 : 96,0 %) des produits demandés par l'industrie chimique.

L'exercice 1979 d'Esso Chimie et de SOCABU

En 1979, le chiffre d'affaires, hors taxe, d'Esso Chimie (ventes et prestations) s'est élevé à 3 352 millions de francs, en augmentation de 47 % sur celui de l'année 1978. Cette très forte progression est surtout due à la hausse des prix de vente consécutive à l'augmentation des prix des matières premières pétrolières.

Le tonnage vendu a augmenté globalement de 6 %, en ligne avec l'activité soutenue des industries consommatrices, en particulier, les matières plastiques et l'automobile.

Un programme important d'arrêt pour inspection et entretien périodique des principales unités de l'usine de Notre-Dame-de-Gravenchon a été mené à bien au cours de l'année.

Pour la Société du Caoutchouc Butyl, SOCABU, le chiffre d'affaires, hors taxe, en 1979 a progressé de 22 % par rapport à 1978, pour atteindre 478 millions de francs.

En tonnage, les ventes ont progressé d'environ 7 %, avec une reprise sensible des livraisons de caoutchouc butyl.

Du Pont de Nemours (France) S.A. en 1979

L'exercice 1979 de la Société Du Pont de Nemours (France) S.A., hors Butachimie (filiale à 50 %), s'est soldé par un chiffre d'affaires de 1 083 millions de francs hors taxes contre 846 millions en 1978, soit une augmentation de 28 %.

Les ventes à l'exportation se sont élevées à 149 millions de francs, en augmentation de 45 % par rapport à 1978.

Le résultat provisoire avant impôts, y compris les bénéfices de Butachimie, est de l'ordre de 125 millions de francs, soit environ le double de celui enregistré pour l'exercice précédent.

L'augmentation du chiffre d'affaires provient du développement continu des ventes de la société, en particulier dans le domaine de l'agrochimie et des produits photographiques, de même que du redressement de la demande de fibres textiles Du Pont produites dans les usines du Groupe situées dans la Communauté européenne.

D'autres facteurs ont contribué à l'amélioration du résultat, notamment l'augmentation des ventes à l'exportation, et le fait que cet exercice n'ait plus été affecté par les frais du démarrage de Butachimie.

Résultats de l'exercice 1979 pour I.C.I.

Les ventes du Groupe I.C.I. ont atteint, en 1979, 5 368 millions de livres contre 4 533 millions l'année précédente (+ 18 %), dont (en millions de livres) :

- Ventes au Royaume-Uni : 2 232 (contre 1 800 pour 1978).
- Ventes à l'étranger : 3 136 (contre 2 733 pour 1978).
- Exportations F.O.B. : 1 108 (contre 856 pour 1978).

Le volume des exportations s'est accru de 10 % pour atteindre un niveau record. Les exportations vers l'Europe de l'Ouest étaient particulièrement importantes ; elles ont représenté plus de la moitié du total.

Si les mois de janvier et février de l'année 1979 ont été rendus difficiles par le conflit des transporteurs routiers au Royaume-Uni, le volume des ventes et des bénéfices s'est par la suite accru, avec une performance particulièrement bonne au second trimestre.

Les augmentations des prix de vente n'ont toutefois pas été suffisantes pour compenser totalement les hausses des coûts des matières premières et autres.

Les activités pétrolières de la société, y compris la participation dans le gisement de Ninian, ont apporté une contribution significative de 79 millions de livres au résultat 1979 (après 22 millions de provision au titre de la taxe sur les bénéfices du pétrole), contre une perte de 16 millions de livres pour 1978.

Le résultat global donne un bénéfice, avant impôts, de 560 millions de livres, 421 millions en 1978), mais il faut considérer ces chiffres en tenant compte des ajustements dus à l'effet de l'inflation.

Relèvement de prix des produits chimiques

- A dater du 1^{er} mars 1980, P.C.U.K. augmente en France d'environ 12 % le prix

de son polyfluorure de vinylidène (PVDF) Foraflon pour tenir compte de la hausse du coût des matières premières, de l'énergie et des transports.

P.C.U.K. est l'un des trois seuls producteurs européens de PVDF. Grâce à ses propriétés mécaniques, à son excellente résistance à l'abrasion et aux agents chimiques et à sa grande tenue aux températures élevées, le Foraflon trouve de nombreuses applications dans le génie chimique (appareils, tuyauteries, revêtements, cuves, citernes...).

● Les prix des résines fluorocarbonées « Teflon » PTFE pratiqués par les filiales de Du Pont de Nemours en Europe vont être relevés de 12 pour cent en moyenne, avec effet à dater du 25 février 1980. La hausse variera selon le type et le grade de résine. Selon Du Pont de Nemours (France) S.A., cette augmentation traduit les hausses des prix de l'énergie, des matières premières, de la main-d'œuvre, de l'emballage et des transports.

Les résines « Teflon » PTFE sont fabriquées par E. I. Du Pont de Nemours Inc., aux États-Unis, par Du Pont de Nemours (Nederland) B.V., à Dordrecht, aux Pays-Bas, et par Mitsui Fluorochemicals Co., au Japon.

● International Minerals and Chemical Corporation annonce le relèvement des prix du chlore et de la soude caustique de 10 dollars et 15 dollars la tonne respectivement.

Le chlore est produit dans les usines qu'IMC possède à Orrington (Maine) et Ashtabula (Ohio). La soude caustique est produite à Orrington (Maine).

870 millions de dollars d'investissements en 1980 pour Eastman Kodak

L'Eastman Kodak Company vient d'annoncer son plan d'investissement international pour 1980. Le total, qui était de 610 millions de dollars en 1979, a été porté à près de 3,5 milliards de francs français (870 millions de dollars) soit + 42,6 % par rapport à 1979. Ces investissements sont destinés principalement :

- à l'accroissement de la capacité de production et la productivité ;
- à la capacité de la société à récupérer les matières premières les plus coûteuses, et tout spécialement l'argent métal dont Kodak a utilisé environ 1 400 tonnes l'an passé.

Rappelons que Kodak-Pathé, en France, investira en 1980, 240 millions de francs soit 30 % de plus qu'en 1979 (180 millions).

Rapprochement, dans les domaines formol et colles, de CdF Chimie et P.C.U.K.

CdF Chimie et P.C.U.K. viennent de procéder à un rapprochement dans le domaine du formol, des dérivés du formol et des colles. Ces colles sont principalement

utilisées par les industries du bois (panneaux de particules et contre-plaqué) servant les marchés du meuble et de la construction.

Dans le cadre de ce rapprochement, P.C.U.K. fait apport à Organichim, société du groupe CdF Chimie, d'ateliers de fabrication de formol et de colles situés dans les usines de Prémery (Nièvre) et de Villers-Saint-Paul (Oise). P.C.U.K. s'engage également à fournir à Organichim différentes prestations de services.

De son côté, CdF Chimie fait apport à Organichim d'ateliers de formol et de méthylal situés dans l'usine de Mazingarbe (Pas-de-Calais).

Avec le nouvel ensemble ainsi constitué, dont il prendra la tête, le groupe CdF Chimie, qui dispose déjà des centres de production de formol et de colles de ses deux filiales Société Toulousaine de Synthèse, S.T.S. (plate-forme de Toulouse) et Chemische Werke Saar-Lothringen, C.S.L. (plate-forme de Besch, R.F.A.), devient l'un des plus importants producteurs européens de colles. D'autre part, P.C.U.K. fait apport à la Société Ammoniac Sarro-Lorrain, A.S.L. (du groupe CdF Chimie) de 45 % de son atelier de méthanol de Villers-Saint-Paul, ce qui correspond aux besoins actuels des ateliers formol-colles de P.C.U.K.

L'atelier de méthanol de Villers-Saint-Paul, dont P.C.U.K. conserve 55 % pour ses besoins propres et pour ses ventes sur le marché mondial, sera exploité par une société en participation, gérée par P.C.U.K. d'ordre et pour compte des associés.

Nouvelles de Rhône-Poulenc

Une unité de latex Rhône-Poulenc en Suède pour 1981

Le groupe Rhône-Poulenc a décidé un investissement pour la construction et l'exploitation, à Soderhamn-Vallvik, au nord de Stockholm (Suède), d'une unité de 30 000 t de latex styrène-butadiène, dont la première tranche sera mise en service dès 1981.

Rhône-Poulenc est déjà le deuxième fournisseur européen de ce type de produit et cette nouvelle fabrication permettra au Groupe de renforcer encore cette position dans un secteur géographique où d'importants développements sont attendus.

Ces latex, destinés aux applications papier couché et tissu non tissé, seront produits par la filiale AB Scanlatex, récemment créée, et commercialisés sous la marque « Emulsion Rhodopas ».

Cette unité suédoise renforcera ainsi l'implantation de Rhône-Poulenc Polymères en Europe, puisqu'aucun client ne se trouvera à plus de 750 km d'un lieu de production de latex ; en effet, elle complètera le réseau industriel déjà existant avec :

● l'usine Rhône-Poulenc Polymères de Ribécourt (Oise), qui approvisionne les marchés français, du Benelux, britannique, allemand.

● l'usine Rio Rodano (filiale Rhône-Poulenc à Bilbao), qui livre le sud de l'Europe.

● l'usine de Donau Chemie (filiale Rhône-Poulenc à Vienne) qui fournit l'Autriche et les pays de l'Europe de l'est. C'est le premier investissement important de Rhône-Poulenc en Suède.

Le Maroc, 4^e marché hors Europe de R.-P.

Rhône-Poulenc est l'une des plus anciennes sociétés œuvrant au Maroc et la première société chimique internationale du pays pour le niveau de ses activités. En 1979, le Groupe a réalisé, au Maroc, un chiffre d'affaires d'environ 260 millions de francs, plaçant ainsi le Maroc au 4^e rang hors Europe des pays clients de Rhône-Poulenc.

Accord Rhône-Poulenc France Luzerne

Un accord vient d'être conclu entre Rhône-Poulenc et la société France Luzerne pour étudier, à l'échelle pré-industrielle, l'extraction des protéines de la luzerne. Le procédé a déjà fait l'objet d'une expérimentation au niveau du laboratoire pour fixer les protéines sur les colonnes de billes de silice poreuse greffée (Sphérosil) en partant du jus de luzerne. Le but de l'opération qui vient d'être conclue est d'obtenir les quantités suffisantes d'un produit enrichi à plus de 90 % en protéines afin d'en déterminer la valeur nutritionnelle dans l'alimentation humaine, ainsi que dans celle des poulets et des porcs. Cette production pré-industrielle permettra également de faire le bilan économique du procédé.

Rappelons, en schématisant, que les protéines végétales se transforment en protéines animales avec un rendement moyen de 10 %. On comprend dès lors l'intérêt de faire consommer les protéines directement par l'homme, à condition d'éliminer tous les éléments indigestes pour l'organisme humain.

France Luzerne utilise la luzerne fraîche plus ou moins finement broyée et dont on extrait un jus qui, après séchage, fournit 25 à 30 % de protéines de qualité médiocre et très peu digestible. Cependant, on peut améliorer ce résultat en utilisant des méthodes développées par France Luzerne qui éliminent du jus la plupart des produits gênants sur le plan nutritionnel. On obtient ainsi un produit enrichi à 50 % en protéines et qui commence à être utilisable dans l'alimentation du porc, des poulets et des poules pondeuses.

Afin de valoriser davantage le jus après broyage on isole les protéines avec un niveau de pureté supérieur à 90 %. L'utilisation de la colonne contenant des billes de Sphérosil permet d'apporter une plus grande pureté, d'éliminer plus totalement les éléments antinutritionnels et de sauvegarder la solubilité du produit, propriété nécessaire dans beaucoup d'utilisations alimentaires. Les Sphérosil sont des billes de silice, matériau inerte, de forme bien sphérique et de structure poreuse. Dans ces pores, ou microcavités, par réactions successives, on greffe des radicaux organiques sur le support minéral d'où le nom « Sphérosil greffé ».

En modifiant les matières premières, on crée différentes variétés de Sphérosil greffés.

Le procédé d'extraction par les Sphérosil a

Varian en UV-VIS

Deux nouveaux spectrophotomètres pour les années 80: Les DMS 80 et DMS 90 de Varian



Les spectrophotomètres UV-VIS DMS 80 et DMS 90 de Varian, commandés par microprocesseur, ont été conçus spécialement pour l'analyste des années 80, qui appréciera leur nombreuses qualités: encombrement réduit, solidité, simplicité d'emploi, modes de fonctionnement multiples, compartiment échantillon largement dimensionné et très accessible, possibilité d'automatisation par simple branchement sur un calculateur extérieur, etc.

Si vous attachez de l'importance à ces qualités et, bien naturellement à un prix intéressant, les DMS 80 et DMS 90 représentent un choix sûr pour les années 80 dans votre laboratoire.

Pour plus amples renseignements sur les DMS 80 et DMS 90, et pour connaître leur **prix spécial de lancement**, écrivez ou téléphonez à votre représentant Varian.



également d'autres applications. Citons pour mémoire : la récupération des protéines du lait écrémé (lactosérum), l'extraction de substances complexes tels les enzymes, les extraits végétaux ou glandulaires (opothérapie), les substances aromatiques, etc. Ce procédé est en fait l'emploi de la chromatographie, bien connue en analyse de laboratoire, à l'échelle industrielle.

Pigments de silice : une nouvelle qualité pour les pneus

Une nouvelle qualité de pigments de silice (charges renforçantes) vient d'être mise au point par Rhône-Poulenc spécialement pour l'industrie du caoutchouc.

Aujourd'hui, on estime que l'industrie des pneumatiques et articles techniques absorbent 50 000 t/an de silice, contre 3 500 000 t/an de noir de carbone.

Cette situation devrait évoluer rapidement puisqu'aux qualités spécifiques qu'apporte la silice, viennent s'ajouter des considérations nouvelles d'ordre économique. Le noir de carbone issu de l'industrie pétrolière subit défavorablement la conjoncture. La silice devient compétitive et l'on peut s'attendre désormais à un remplacement partiel du noir de carbone par la silice. Rhône-Poulenc, en lançant une silice plus facile à employer : plus dense, plus fluide et non poussiérante, vise en fait ce marché nouveau.

Rappelons que Rhône-Poulenc est le troisième producteur mondial de pigments de silice avec une capacité de plus de 100 000 tonnes/an, ce qui représente à peu près 20 % de la capacité mondiale installée. Outre l'industrie du caoutchouc qui représente le débouché principal, la silice s'adresse à de nombreux secteurs tels que l'alimentation humaine et animale, les pesticides, la peinture, les papiers cartons, etc.

La production s'effectue sur trois sites : en France, au Brésil et en Corée du Sud. En France, l'usine de Collonges (Rhône), dont la production est exportée à 75 %, vient de porter sa capacité à 55 000 tonnes/an.

Le nouveau procédé d'anhydride maléique de Badger

The Badger Company, Inc. et Denka Chemical Corporation (filiale de Denki Kagaku Logyo K.K., Japon) ont signé un accord concernant la construction et l'exploitation d'une unité de démonstration pour la production en lit fluidisé d'anhydride maléique à partir de butane. L'usine sera construite sur le site de l'installation de production d'anhydride maléique en lit fixe de Denka, située à Houston, Texas.

L'une des principales caractéristiques du procédé Badger de production d'anhydride maléique est le concept particulier de réacteur en lit fluidisé qui rend le procédé très intéressant du point de vue économique. L'emploi du butane comme charge d'alimentation à la place du benzène utilisé dans les unités classiques, augmente l'attrait économique du procédé. Cette unité de démonstration, qui sera réalisée pour confirmer le rendement élevé et la faible consommation

en utilités observés au cours du programme de mise au point aux stades laboratoire et pilote, sera exploitée par Denka Chemical Corporation.

Dès que le programme de l'unité de démonstration se sera déroulé avec succès, Badger sera prêt à fournir le procédé sous licence. L'anhydride maléique est l'un des principaux constituants des résines polyester non-saturées qui, avec l'addition de fibres de verre, sont utilisées dans la fabrication de bateaux, pièces pour automobiles, tuyauteries, réservoirs résistant à la corrosion, etc. L'anhydride maléique entre également dans la composition de produits chimiques utilisés en agriculture et dans l'industrie du papier, d'additifs pour huiles lubrifiantes et d'additifs pour denrées alimentaires.

Esso Chimie va doubler sa capacité de production de sulfonates de soude

Esso Chimie vient d'annoncer le prochain doublement de la capacité de son unité de sulfonates de soude à Notre-Dame-de-Gravenchon (Seine-Maritime). Cette unité fait partie d'un ensemble, unique en Europe, qui comprend : une unité de polymérisation du propylène, une unité d'alkylation, une unité d'acides sulfoniques et l'unité de sulfonates de soude en cours d'expansion. L'expansion sera réalisée en deux étapes : au début de 1980, le changement du réacteur transformera la production par lots en une production en continu et, en 1981, l'augmentation de la capacité de stockage permettra la pleine utilisation des 22 000 tonnes de capacité du nouveau réacteur.

La neutralisation des acides sulfoniques permet d'obtenir, soit des sulfonates de calcium qui apportent aux huiles pour moteur leur qualité de détergence, soit des sulfonates de soude utilisés dans les huiles industrielles de travail des métaux.

Le procédé des unités d'acides sulfoniques et de sulfonates de soude a été mis au point en France, en 1967 et 1971, au Centre de Recherches Esso de Mont-Saint-Aignan, remplaçant le procédé de fabrication des huiles blanches médicinales dont les sulfonates étaient un sous-produit.

Esso Chimie, qui a exporté en 1979 environ 85 % de sa production de sulfonates de soude, est, en Europe, un des principaux producteurs d'additifs pour huiles moteurs, huiles industrielles et combustibles, d'huiles synthétiques pour compresseurs, notamment frigorifiques, et de produits intermédiaires pour additifs. Sa production totale annuelle d'additifs est de l'ordre de 100 000 tonnes.

Une unité de désulfuration du gazole à la raffinerie de Bordeaux d'Esso

Esso S.A.F. a décidé la construction, dans sa raffinerie de Bordeaux, d'une unité de

désulfuration du gazole, ainsi que d'installations complémentaires de traitement des gaz et de récupération du soufre.

Cette unité, d'une capacité de 1 760 tonnes par jour, représente un investissement global de 160 millions de francs.

Sa réalisation a été confiée à la Société Heurtey Industrie et sa mise en service est prévue pour le troisième trimestre 1981.

Tant par la réduction de la teneur en soufre du gazole moteur et du fuel domestique que par le soin apporté à la récupération de l'énergie, cette installation apportera une contribution efficace à l'amélioration de la qualité de l'environnement.

Nouvelles de la BASF

BASF cède sa participation dans Roehm

BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, va céder à la société Chemische Werke Huels Aktiengesellschaft la participation de 40 % qu'elle détenait chez Roehm GmbH, Darmstadt. Cette décision prendra effet rétroactivement au 1^{er} janvier 1980.

Actionnaire de Roehm GmbH depuis 1970, BASF s'est résolue à cette cession en raison du renforcement de la législation sur la concentration économique ; elle ne pense plus pouvoir obtenir désormais la majorité qu'elle avait initialement comptée acquérir dans cette société.

BASF consolide ses activités alimentation animale au Mexique

La société de financement Bancomer SA et BASF de Mexico viennent de fonder, à Mexico City, la société BASF Vitaminas SA. BASF de Mexico détient 40 % du capital de cette société dont le total des parts atteint 70 millions de pesos mexicains.

L'actif de la BASF Vitaminas comprend, principalement, la société VRI SA, acquise récemment et bien connue au Mexique comme fabricant de produits pour l'alimentation animale.

La gamme comprend notamment le chlorure de choline et le pantothénate de calcium et, compte tenu de l'importance croissante de l'élevage dans l'économie mexicaine, BASF Vitaminas prévoit d'étendre ses activités.

Molycorp accroît sa production de terres rares

Union Oil Company (Californie) annonce que sa filiale Molycorp Inc. a décidé la construction d'un important programme pour accroître sa production de Terres rares séparées, en particulier, des installations de circuits d'extraction par de nouveaux solvants, à Mountain Pass, en Californie.

Molycorp fait construire actuellement, à Washington (Pa), une nouvelle unité de production de samarium (métal). La fin des travaux devrait avoir lieu dans l'année.

Le procédé Perstorp Formox pour le formaldéhyde

Placas do Parana, au Brésil, The Chemical Company Ltd, en Angleterre, et Chang Chun Plastics Co.Ltd, à Formose, ont obtenu dernièrement des licences pour la production du formaldéhyde selon le procédé Perstorp Formox.

Placas do Parana utilisera le formaldéhyde, dont il produira 27 000 t/an, pour sa propre production de colle.

The Chemical Supply Co Ltd est un producteur anglais de formaldéhyde; Il va substituer à son procédé actuel à l'argent le procédé Perstorp Formox lui donnant une capacité de 30 000 t/an.

Chang Chun Plastics Co. Ltd fait partie du groupe Chang Chun à Formose. La société produit, entre autres, de l'hexaméthylènetétramine, des composés de moulage, des résines et des polyacétals.

La société portugaise Sonae Sociedade Estratificados Sarl construit une unité de formaldéhyde qui sera terminée à la fin de l'année.

Il existe actuellement quelque 50 usines Formox en service dans le monde représentant une capacité totale de production de 2 millions de tonnes de formaldéhyde par an. Parmi les avantages du procédé figurent : le rendement élevé, une faible demande d'énergie, et la possibilité d'obtenir directement, à partir de la tour d'absorption, n'importe quelle concentration de formaldéhyde jusqu'à 55-60 % ne contenant que des quantités insignifiantes de méthanol, évitant une distillation ultérieure.

Gazéification et liquéfaction du charbon

Aux États Unis, la Gulf Oil Corporation a annoncé le succès, plus important que prévu, d'une opération expérimentale de gazéification du charbon *in situ* effectuée en décembre dernier dans le cadre d'un contrat de recherches de 13,5 millions de dollars conclu avec le Département de l'énergie. Utilisant successivement des injections d'air et d'oxygène dans des couches de charbon enflammé d'un gisement du Wyoming, les techniciens de la Gulf Oil sont parvenus à produire des gaz combustibles supérieurs en quantité et en qualité aux prévisions, précise la compagnie. L'expérience, ajoute-t-elle, a permis de gazéifier 75 tonnes de charbon par jour dans un gisement difficilement exploitable par les moyens classiques.

La première importante usine américaine de liquéfaction du charbon sera construite l'an prochain à Morgantown (Virginie occidentale) par la compagnie pétrolière Gulf Oil Corp., en association avec des intérêts japonais et allemands. Cette usine aura une capacité de production de 20 000 barils de carburant synthétique par jour, précise la Gulf. Elle utilisera, pour traiter le charbon local, la technique du SRC-2 (solvent refined coal) mise au point par la Gulf, à partir de procédés allemands utilisés durant la seconde guerre mondiale.

Au Japon, le troisième sidérurgiste japonais met en service une unité pilote de gazéification du charbon qui est conçue pour absorber 60 tonnes de charbon et produire 144 000 m³ de gaz par jour. En cas de succès, la Sumitomo Metal Industries installera une fonderie d'acier n'utilisant pas de fuel, sauf dans les fours prévus pour brûler un mélange de charbon et de pétrole. Le procédé, dont la mise au point expérimentale a duré deux ans, consiste à injecter dans un four à oxygène, à travers une tuyère spéciale, à la fois du charbon pulvérisé, de l'oxygène et de la vapeur, sur un lit d'acier en fusion à 1 500 °C. Il permet de transformer le charbon en gaz à 98 %, avec un rendement calorifique supérieur et à des coûts inférieurs à ceux des procédés déjà connus. Le coût du gaz obtenu serait le même que celui du fuel lourd aux prix actuels.

Un distributeur espagnol pour les produits Monsanto Enviro-Chem

Enrique Marquez de Prado Romar (Madrid), vient de se voir confier la distribution des produits Monsanto Enviro-Chem pour l'Espagne. Cet accord de distribution facilitera la diffusion commerciale en Espagne des dispositifs dénébuliseurs et des catalyseurs au vanadium de Monsanto.

Les appareils dénébuliseurs Monsanto assurent la collecte et l'élimination ou la récupération des brouillards dans les gaz de process et les effluents gazeux industriels. Ils sont également utilisés pour la récupération de solides en solution.

Les catalyseurs au vanadium sont employés dans la production d'acide sulfurique et Monsanto est le principal producteur mondial de ce type de catalyseurs à hautes performances.

Coopération fabricant-utilisateurs pour les sulfures organiques

Pennwalt Holland B. V. annonce un projet de coopération client-fournisseur pour aider les fabricants de produits chimiques, de petite et moyenne importance, désireux d'utiliser dans leurs formulations les sulfures organiques.

Ce projet pourrait apporter à ces fabricants le savoir-faire et l'expérience de Pennwalt dans la manipulation et le stockage de ces produits.

Pennwalt Holland B. V., qui possède une usine de 20 000 tonnes de mercaptans à Rotterdam, fait des efforts importants, désireux vivement augmenter le marché de ses fabrications des mercaptans C₂ à C₁₈.

Regroupement dans l'industrie anti-pollution

Les activités de la société Peabody GCI (génie chimique industriel), et des divisions « Entreprise » de CECA S.A. sont désormais

regroupées au sein de la nouvelle société Peabody France, filiale du groupe Peabody International Corporation.

La nouvelle société conserve le caractère spécifiquement français de GCI et de CECA S.A., tout en bénéficiant des moyens technologiques et financiers du Groupe.

Avec près de 180 personnes et un chiffre d'affaires de l'ordre de 150 millions de francs, Peabody France se classe parmi les premières entreprises françaises spécialisées dans les techniques de protection de l'environnement dans les domaines du traitement de l'air, des gaz, des eaux industrielles et des déchets.

Les procédés CECA et les techniques Peabody, très complémentaires, permettront à Peabody France de proposer une gamme complète de solutions aux différents problèmes de pollution industrielle.

Depuis trois ans, Peabody GCI a réalisé plus de 90 % de son chiffre d'affaires à l'exportation. Les activités anti-pollution de CECA représentent, quant à elles, 50 % à l'exportation.

Dans les Sociétés

● M. William F. Patient a été nommé Président de Borg-Warner Chemicals Europe. Il a pris ses fonctions à Bruxelles le 1^{er} avril 1980.

● M. Hervé Levi a été nommé Directeur des affaires étrangères de l'Institut Français du Pétrole. Rattaché directement à la Direction générale, M. H. Levi, qui a pour adjoint M. Philippe Rogier, est chargé de préparer les conditions les plus favorables à l'intervention de la technique pétrolière française dans le cadre de coopération et de développement commun, à caractère scientifique, technique ou industriel, avec tous les pays.

● M. Jean Chapelle, Directeur à la Direction générale de l'Institut Français du Pétrole vient d'être chargé de la Direction des relations extérieures.

● M. Robert H. Sorensen, « President and Chief Executive Officer » de Perkin-Elmer Corp. vient d'être élu Président du Conseil d'administration de la société.

● Le Dr Brian E. Job vient de succéder au Dr Ewart en tant que Directeur du développement d'I.C.I. sur le continent, au siège européen de la Société à Everberg, près de Bruxelles.

Le Prix triennal de la Société Chimique de Belgique

Pierre Laszlo, Professeur ordinaire à l'Université de Liège, vient de se voir attribuer le Prix triennal 1977-1980 de la Société Chimique de Belgique pour l'ensemble de ses travaux.

Nouvel organigramme du C.N.R.S.

Pour satisfaire à la demande qui nous a été faite par les Directeurs de formations du C.N.R.S. et associées à lui, nous donnons ici le nouvel organigramme du C.N.R.S., ainsi que l'organisation de l'administration centrale.

Président : M. Charles Thibault
Directeur général : M. Jacques Ducuing
Secrétaire général : M. Georges Roux

Le **Président** du C.N.R.S. est nommé par décret du Conseil des Ministres pour une durée de trois ans; il est choisi parmi les personnalités du monde scientifique. Il convoque le Conseil, établit l'ordre du jour, préside les séances et fait dresser procès-verbal des délibérations. Il représente le C.N.R.S. dans les relations avec la communauté scientifique internationale.

Le **Conseil**, composé de quinze personnes, assiste le Président. Il se réunit au moins trois fois par an. Il fixe, dans le cadre de la politique nationale de recherche, les orientations de la politique scientifique du Centre. Il délibère en particulier sur :

- les mesures générales concernant l'organisation et le fonctionnement du Centre, et notamment l'institution d'ordonnateurs secondaires,
- la création, la transformation ou la suppression de formations de recherche dépendant du C.N.R.S.,
- la réalisation de programmes spéciaux,
- le budget du centre et ses modifications : la répartition des moyens entre les différents secteurs de recherche, et les instituts nationaux,
- le compte financier,
- le rapport du Directeur général, relatif à l'activité du Centre, etc...

Le **Directeur général** exécute les délibérations du Conseil et assure la direction scientifique, administrative et financière du Centre. Il est assisté, pour la gestion administrative et financière du Centre et la coordination de l'ensemble des services administratifs et financiers, par un **Secrétaire général**.

Le **Directeur général** est également assisté par un **Comité de Direction** qui se réunit une fois par semaine. Ce Comité est composé du Directeur général (qui le préside), du Secrétaire général, des Directeurs scientifiques, des Directeurs des Instituts Nationaux et de toute personne que le Directeur général juge à propos d'y appeler.

Ce Comité de Direction définit la politique du C.N.R.S. à court et long termes.

Le **Directeur général** est enfin assisté du

Comité scientifique qu'il préside. Celui-ci est composé de six membres du Conseil et de dix Présidents de section du Comité National, élus par l'ensemble des Présidents de section. Il est consulté par le Directeur général sur :

- les orientations scientifiques de l'établissement, présentées au Conseil,
- les principes communs d'évaluation de la qualité des recherches et des chercheurs par le Comité National,
- les propositions de nomination aux grades de Directeur et Maître de recherche.

Le **Comité Consultatif des personnels**, présidé par le Directeur général, est composé du Secrétaire général, de huit membres désignés par le Directeur général, de cinq membres appartenant aux corps des chercheurs et des ingénieurs du Centre, élus parmi les membres du Comité National, et de cinq membres élus par les personnels techniques et administratifs du Centre. Il est consulté par le Directeur général sur les problèmes généraux du personnel.

Le Comité National.

La liste et le nombre des sections du Comité National, restent inchangés par rapport au régime précédent. Seule la composition est modifiée : le nombre des membres de chaque commission passe en effet de 26 à 23 (après suppression d'un ITA et de deux personnes nommées), et toutes les personnes nommées le sont maintenant par le Ministre chargé des Universités.

Le Comité National devrait jouer sensiblement le même rôle que dans les années précédentes.

Les Départements

Le C.N.R.S. se compose de six départements :

- Mathématiques et physique de base (M. Winter).
- Sciences physiques pour l'ingénieur (M. Rocher, par intérim).
- Chimie (M. Mauré).l.
- Sciences de la terre, de l'océan et de l'espace (M. Petit, par intérim).
- Sciences de l'homme (MM. Lisle et Pouilloux).

ainsi que deux Instituts :

- IN₂ P₃ (M. Yoccoz).
- I N A G (M. Petit).

Les départements sont dirigés par un Directeur scientifique assisté d'un Comité sectoriel.

Ce dernier est composé des Présidents des sections concernées du Comité National et d'un nombre égal de personnes (soit sept personnes pour le département « Chimie »), nommées par le Ministre chargé des universités.

Il a pour principal rôle d'aider la Direction Scientifique à harmoniser les propositions des différentes commissions du Comité National.

Les Formations.

A ce niveau, aucune modification n'a été introduite.

Les formations sont dirigées par un Directeur, les plus importantes ayant un comité de direction.

Organisation de l'administration centrale

L'administration centrale se compose de : trois grandes directions :

- Affaires budgétaires, chargée des différents problèmes financiers (M. Delaroche).
 - Personnel et affaires sociales (M. Gabriel).
 - Relations extérieures (M. Mercouroff).
- de plusieurs services rattachés à la Direction générale

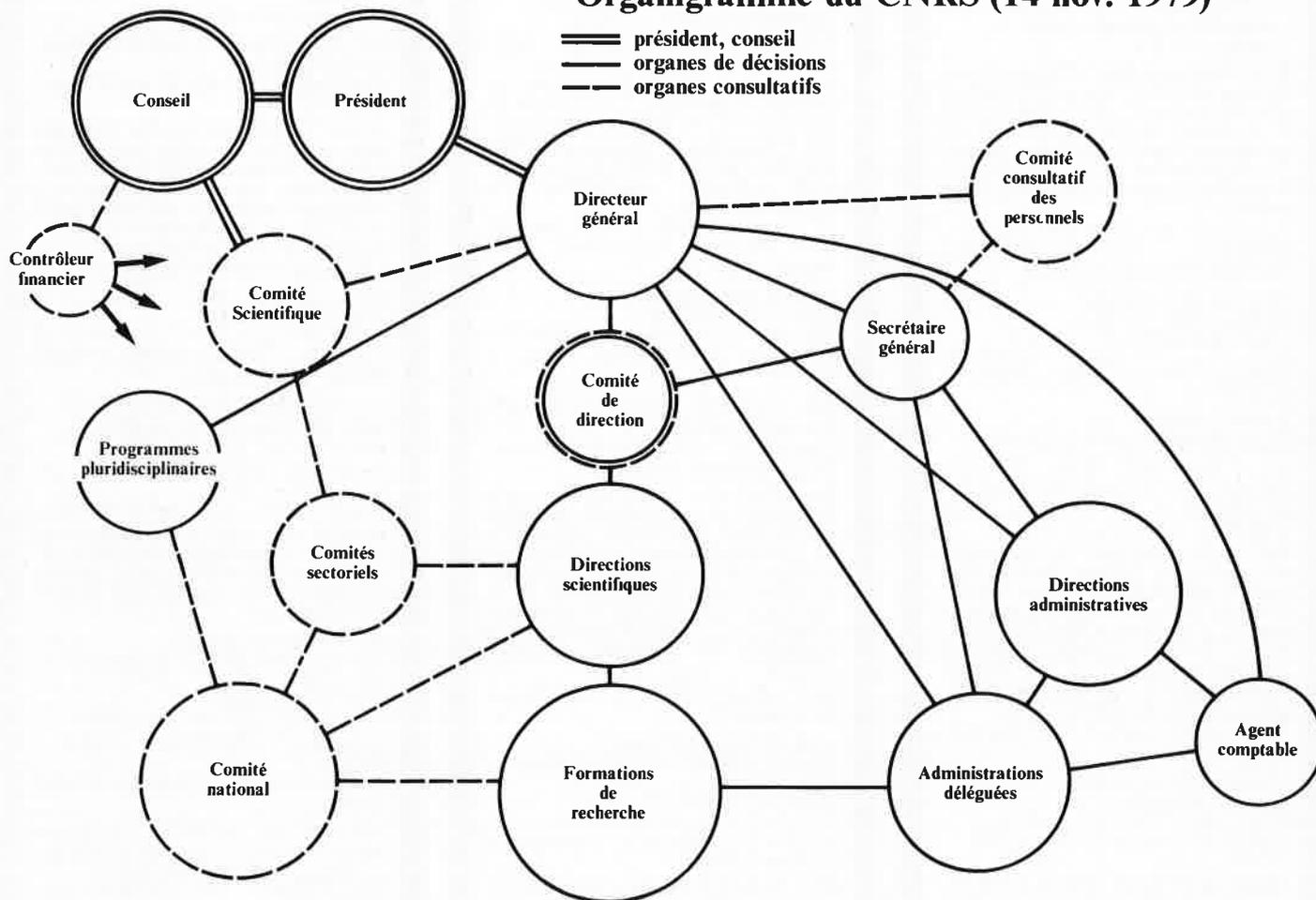
- le service d'informatique de gestion,
- le service juridique,

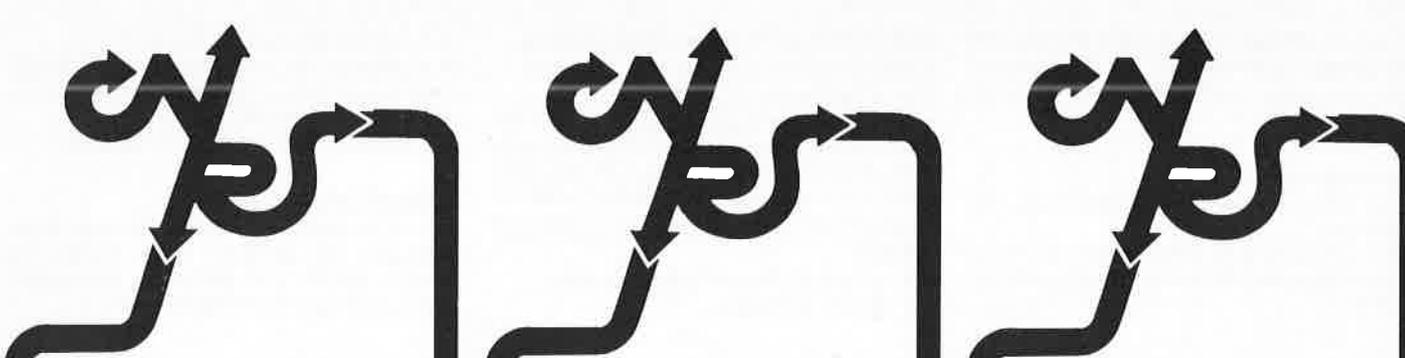
- le service des constructions,
- le bureau de coordination (qui assure l'unité du C.N.R.S. dans la gestion courante),
- la mission d'études administratives,
- l'inspection d'hygiène et de sécurité.

Administrations déléguées

Les Administrateurs délégués ont pour principal rôle de gérer et de ventiler les crédits alloués aux différentes formations relevant de leur circonscription.

Organigramme du CNRS (14 nov. 1979)





Colloque du CNERNA / Paris novembre 1977

LE PAIN, suivi du Recueil des usages concernant les pains en France
Direction : J. Buré

● but de ce colloque : faire le point sur les progrès réalisés dans les domaines se rattachant plus ou moins directement à la qualité du pain; évolution des techniques, aspects médicaux, critères et comportement des consommateurs ● différents types de pains, leur fabrication.

(12 communications en français)

● document : Recueil des usages concernant les pains en France

16 x 25; 316 p.; broché
72 fig. et phot.; 21 tabl.
ISBN 2-222-02370-X

Colloques internationaux CNRS : N° 579

LA PRATIQUE DES ORDINATEURS DANS LA CRITIQUE DES TEXTES
Organisateurs : J. Glénisson, J. Irigoien, R. Marichal, J. Monfrin. Paris, 29-31 mars 1978

● il s'agit d'aborder le classement des manuscrits comme moyen d'atteindre, dans son état original, l'œuvre littéraire ou le document qu'ils transmettent ● différents essais de classement selon la méthode, statistique ou algorithmique ● vers une théorie mathématique ● automatisation des diverses étapes du travail.

(23 communications : 13 en français, 10 en anglais)

21 x 27; 292 p.; broché
ISBN 2-222-02399-8

Colloques internationaux CNRS : N° 291

BIOLOGIE DES SPONGIAIRES. SPONGE BIOLOGY
Organisateur : C. Lévi. Paris, 18-22 décembre 1978

● études de la phylogénie des fonctions cellulaires et des mécanismes de corrélation ● travaux sur l'agrégation et l'adhésion cellulaire ● analyse de la composition chimique des spongiaires ● formes actuelles d'anciens groupes d'éponges ● place des spongiaires dans les systèmes trophiques et leur distribution dans les océans.

(53 communications : 16 en français, 36 en anglais)

21 x 29,7; 536 p.; broché
104 fig.; 41 tabl.; 166 phot.; 10 pl. phot.
ISBN 2-222-02546-X

Documentation gratuite sur demande

Editions du CNRS
15 quai Anatole France. 75700 Paris

Colloques internationaux CNRS : N° 583

HIPPOCRATICA
Responsable : M.D. Grmek. Paris, 4-9 septembre 1978

● études sur les écrits attribués au médecin Hippocrate de Cos ● niveau et valeur de la science hippocratique ● Hippocrate et Aristote ● apports nouveaux sur les écoles de Cos et de Cnide ● travaux épigraphiques sur Astypalaia de Cos.

(32 communications : 20 en français, 7 en allemand, 3 en italien, 2 en anglais)

16 x 25; 488 p.; relié
ISBN 2-222-02449-8

Colloques internationaux CNRS : N° 289

LA GENÈSE DES NODULES DE MANGANÈSE
Organisation : Cl. Lalou. Gif-sur-Yvette, 25-30 septembre 1978

● le point sur : ● répartition, environnement et composition chimique des nodules; ● sédiments métallifères et hydrothermalisme; ● participation biologique à la formation des nodules; ● datations et mesures de vitesse de croissance; ● minéralogie et techniques nouvelles des oxydes; ● géochimie du manganèse et techniques nouvelles d'étude.

(35 communications : 13 en français, 22 en anglais)

21 x 29,7; 410 p.; broché
155 fig.; 79 tabl.; 12 cart.; 125 phot.; 17 pl. phot.
ISBN 2-222-02463-3

G.R.E.C.O. Himalaya Karakorum (cahiers népalais)

ÉTUDES SUR LE QUATERNAIRE DE L'HIMALAYA. LA HAUTE VALLÉE DE LA BURI GANDAKI (NÉPAL)
par M. Fort

● l'analyse du relief et des dépôts détritiques permet de conclure à l'individualisation d'un type de glacier nord-himalayen, aux modalités d'évolution des marges glaciaires, à l'originalité de la dynamique périglaciaire actuelle, à l'importance des formes périglaciaires héritées et d'établir une chronologie relative des événements des derniers millénaires.

21 x 27; 210 p.; broché
30 fig.; 5 tabl.; 65 phot.
ISBN 2-222-02539-7

Documentation gratuite sur demande

Editions du CNRS
15 quai Anatole France. 75700 Paris

Comité d'histoire de la 2^e guerre mondiale
Colloque franco-allemand

LA FRANCE ET L'ALLEMAGNE (1932-1936)

Organisateur : H. Michel. Paris, 10-12 mars 1977

● deux approches : ● étude de l'opinion publique ou image que chaque pays se faisait de l'autre; ● étude comparative des problèmes intérieurs, extérieurs, politiques, militaires, économiques et diplomatiques ● sources inédites françaises et allemandes. (20 communications en français)

16 x 25; 420 p.; relié
ISBN 2-222-02428-5

CEPM - CNEOX, comité d'études géochimiques marines

GÉOCHIMIE ORGANIQUE DES SÉDIMENTS MARINS PROFONDS. ORGON III
Mauritanie, Sénégal, îles du Cap-Vert. Octobre 1976

Responsables : M. Arnould, R. Pelet

● région au contenu organique très complexe ● principaux résultats de la mission en paléoclimatologie (climat saharien) et en microbiologie (étude des microflores).

21 x 27; 444 p.; broché
205 fig.; 102 tabl.; 8 pl. phot. dont 3 en coul.
ISBN 2-222-02587-7

Colloques internationaux CNRS : N° 587

2nd Colloque franco-japonais de géographie

VILLES ET PORTS. Développement portuaire, croissance spatiale des villes, environnement littoral.

Organisateurs : Ph. Pinchemel, A. Vigarie. Paris, Marseille, Fos, Sète, Nantes, La Baule, le Havre, Rouen, Dunkerque, Lille, 25 septembre - 8 octobre 1978

● comparaisons géographiques et culturelles ● organisation administrative portuaire, les zones industrielles portuaires, développement des techniques, ressources naturelles et économie des deux pays ● les grands travaux portuaires français et leurs conséquences urbaines ● environnement et pollution. (40 communications : 35 en français, 5 en anglais)

16 x 25; 596 p.; broché
27 fig.; 68 tabl.; 37 cart.; 2 cart. dépl. h.t.
ISBN 2-222-02547-8

Documentation gratuite sur demande

Editions du CNRS
15 quai Anatole France. 75700 Paris

G.A.M.S.

Journées d'étude sur la spectroscopie ESCA et Auger

Ces journées se tiendront, les 12 et 13 mai 1980 à l'ESPCI (Amphithéâtre Paul Langevin), 10, rue Vauquelin, Paris (5^e).

Les questions traitées concerneront essentiellement les aspects de l'analyse quantitative des spectroscopies électroniques, du tracé des profils de concentration, des problèmes liés à l'abrasion ionique.

Un accent particulier sera mis sur l'analyse des surfaces industrielles : métaux, aciers, catalyseurs, polymères...

Programme

Des conférences générales seront données par :

- Dr S. Hofmann (Max Planck Institut, (RFA) : *Depth profiling*.
- J. P. Langeron (C.N.R.S., Vitry, France) : *Analyse quantitative par spectroscopie Auger*.
- V. Leroy (C.R.M., Liège, Belgique) : *La chimie des surfaces de quelques produits métallurgiques*.

- M. Seah (Teddington, G.B.) : *Quantitative analysis by electron spectroscopy*.

Des communications (20 minutes) seront incluses dans le programme. Les auteurs sont invités à soumettre un résumé d'une page avant le 30 mars 1980.

Les conférences et publications originales pourront être publiées dans *Analisis*. La date limite de soumission des manuscrits est le 13 mai 1980.

Frais d'inscription

Le montant des frais d'inscription s'élève à 150 F. Ils sont gratuits pour les membres du G.A.M.S. Ces frais comprennent le fascicule des résumés remis à chaque participant à leur arrivée et le recueil des textes complets qui sera envoyé ultérieurement.

Les personnes intéressées par cette réunion sont invitées à se faire inscrire auprès de Mme Sandino, G.A.M.S., 88, Boulevard Malesherbes, 75008 Paris. Tél. : 563.93.04.

Société de Chimie Biologique

Colloque sur la fixation d'azote

Applications pour la production de H₂ et (ou) NH₃

La 5^e Réunion du Groupe thématique « Bioénergétique et membranes » aura lieu à Grenoble les 9 et 10 juin 1980. Cette réunion a pour thème : *La fixation d'azote (Enzymologie, physiologie, génétique)*.

Le programme scientifique, qui comprendra des communications par affiches, des Tables rondes et des exposés par des conférenciers invités, est le suivant :

Lundi 9 juin 1980

14 heures, Session de communications par affiches.

16 heures, Tables rondes :

- *Hydrogenases and their relationship with N₂ fixation*. Modérateur : R.O.D. Dixon (Edinburgh, U.K.).

- *The use of N₂ fixing organisms for the production of H₂ and/or NH₃*. Modérateur : P. M. Vignais (Grenoble).

19 heures, Buffet campagnard.

Mardi 10 juin 1980

9 heures, *Structure and function of nitrogenase*, par R. Eady (Brighton, U.K.).

9 h 30, *Synthetic models of the active site(s) of nitrogenase*, par J. Meyer (Grenoble, F).
10 heures, *Aerobic nitrogen fixation and reversed electron flow*, par C. Veeger (Wageningen, NL).
Pause.

11 heures, *Energetics of nitrogen fixation*, par P. Hallenbeck (Grenoble).

11 h 30, *N₂ fixation by bacteroids*, par J. Rigaud et J. C. Trinchant (Nice).

12 heures, *Special aspects of N₂ fixation in photosynthetic bacteria*, par S. Nordlund et H. Baltscheffsky (Stockholm, S.).

14 heures, *N₂ fixation in symbiotic cyanobacteria*, par W. D. P. Stewart (Dundee, U.K.).

14 h 30, *The control of nitrogenase formation in cyanobacteria*, par N. Carr (Liverpool, U.K.).

15 heures, *N₂ fixation in free living cyanobacteria*, par H. Bothe (Köln, W. Germany).

La réunion se tiendra à l'Institut des Sciences Nucléaires (I.S.N.), près du Centre d'Études Nucléaires, Avenue des Martyrs, Grenoble. Les personnes désirant assister à la réunion sont invitées à contacter Mme P. M. Vignais, Biochimie-DRF, C.E.N., 85X, 38041 Grenoble Cedex.

La date limite de dépôt des fiches d'inscription et des résumés des communications est le 30 mai 1980.

Congrès d'automne de la Société de Chimie Biologique sur les glycoconjugués (glycoprotéines et glycolipides)

Ce congrès se tiendra au Laboratoire de chimie biologique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille I, à Villeneuve-d'Ascq. Il débutera le lundi 22 septembre à 14 h et se terminera le mercredi 24 septembre dans l'après-midi.

Les conférences suivantes sont prévues (titres provisoires) :

● N. Baumann : *Les glycolipides : structure et fonction*.

● P. Desnuelle : *Les glycoprotéines de la membrane de la bordure en brosse intestinale et rénale*.

● G. Gachelin : *Glycoconjugués et différenciation cellulaire*.

● C. Hughes : *Membrane glycoproteins : structure and function*.

● F. Loor : *Le cytosquelette*.

● M. Monsigny : *Lectines membranaires et intracellulaires*.

● J. Montreuil : *Les glycoprotéines : structure et fonction*.

● J. Schrevel : *Méthodes cytologiques d'étude des glycoconjugués membranaires*.

● N. Sharon : *Use of lectins in immunology*.

Les communications par affiches concerneront la structure, le métabolisme normal et pathologique et la biologie moléculaire des glycoconjugués. Les résumés (une page dactylographiée, maximum) sont à faire parvenir, à l'adresse ci-dessous, avant le 1^{er} juin 1980. Ils devront mentionner, dans l'ordre, la liste des auteurs, le titre de la communication et l'adresse du laboratoire.

L'inscription est gratuite pour les membres de la Société de Chimie Biologique à jour de leur cotisation. Le droit d'inscription est de 190 F pour les participants extérieurs et de 110 F pour les non-membres de moins de 30 ans.

Les frais de séjour, incluant les repas et le logement (en résidence universitaire), seront de l'ordre de 200 F.

Les personnes intéressées par le Congrès sont invitées à s'inscrire, avant le 1^{er} juin 1980, auprès du Secrétariat du Congrès, à l'adresse suivante : USTL, Laboratoire de chimie biologique, Congrès d'Automne, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex. Tél. : (20) 91.92.22 ; poste 2455.

Règles de nomenclature pour la chimie organique (Sections A, B et C)

Adaptation française des règles élaborées par la Commission de nomenclature en chimie organique de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

Section A : Hydrocarbures.

Section B : Systèmes hétérocycliques.

Section C : Groupes caractéristiques contenant des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, d'halogènes, de soufre, de sélénium et de tellure.

Un livre de 320 pages édité par la Société Chimique de France.

Membres de la S.C.F. : 50 F.

Non membres de la S.C.F. : 100 F.

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

Pour faciliter la tâche de la Trésorerie, éviter, si possible, la demande d'une facture.

98 Réunions

Division Chimie analytique : Les « Actualités de chimie analytique 1980 », le 12 juin, à Châtenay-Malabry.
Section de Bordeaux-Pau : Journée sur les nouveaux matériaux chimiques et leurs propriétés, le vendredi 23 mai 1980, à Talence.

Section de Marseille-Nice : Colloque sur l'authentification et la conservation du Patrimoine, le vendredi 30 mai 1980, à Marseille.

99 Communiqués

Division Chimie analytique : 2^e Congrès de chimie analytique (34^e congrès du GAMS), du 8 au 12 décembre 1980, à Paris.

Division Chimie organique : Journées de chimie organique 1980, à Bordeaux.

Division Chimie de coordination : Nouveaux membres du Bureau de la Division.

99 Nécrologie

Michel Zanne

101 Fiche d'inscription

à l'Assemblée générale annuelle 1980

Les bioconversions en synthèse organique

Conférences et communications présentées au colloque organisé sur ce thème, les 17 et 18 mai 1979, à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc de Montpellier (*Bulletin de la Société Chimique de France*, janvier-février 1980, 2^e partie).

Sommaire

Conférences

New examples of microbial transformations in pharmaceutical Chemistry (K. KIESLICH). *Place des bioconversions dans l'accès industriel aux stéroïdes* (G. NOMINE). *Utilisation de modèles mathématiques pour l'optimisation en fermentation. Applications aux transformations par les micro-organismes.* (C. DESHAYES). *Les bioconversions par les tissus végétaux* (A.W. ALFERMAN). *Réacteurs enzymatiques bimoléculaires : perspectives et limitations* (M. SICSIK et F. LE GOFFIC et C. VINCENT). *Bioconversion dans le domaine des antibiotiques aminocyclitolglycosidiques* (A.M. SEPULCHRE, B. QUICLET et S.D. GÉRO). *Hydroxylations du patchouliol par voie biologique et microbiologique* (P. TEISSEIRE). *Dégradation microbienne de l'herbicide Pyramin^R* (J. EBERSPACHER et F. LINGENS)

Communications

Synthèse enzymatique d'esters d'acides aminés en milieu organique (D. TARQUIS, P. MONSAN et G. DURAND). *Préparation de la Levo-*

dopa par bioconversions (L. NINET et J. RENAUT). *Production de L-tryptophane par des bactéries immobilisées* (R. AZERAD, R. CALDERON-SEGUIN et P. DECOTTIGNIES-LE MARÉCHAL). *Production d'acide α -aminés stéréospécifiques par hydrolyse biologique d' α -aminonitriles racémiques* (A. ARNAUD, P. GALZY et J.C. JALLAGEAS). *Obtention d'amino-acides optiquement actifs à l'aide d'hydantoïnases* (M. GUIVARCH, C. GILLONIER et J.C. BRUNIE). *Réduction stéréospécifique de Δ^4 -cétio-3 stéroïdes par des Actinomycètes* (G. LEFEBVRE, P. GERMAIN et F. SCHNEIDER). *Utilisation des hydroxystéroïdes déshydrogénases en milieux non aqueux. Recyclage du cofacteur pyridinique* (Mme D. LEGOY et D. THOMAS). *Synthèse réductive de la L-carnitine par voie enzymatique avec régénération du NADH utilisé* (J.P. VANDECASTEELE et J. LEMAL). *Bioconversion d'acides gras et d'aldéhydes par des cellules de pommes cultivées in vitro* (C. AMBID et J. FALLOT). *Formation de composés volatils par action d'extraits végétaux sur des pré-curseurs : régénération enzymatique de l'arôme des fruits* (J. CROUZET, J. N'GALANI et A. SIGNORET).

Prix : Membres de la S.C.F. (France, Europe, Afrique du Nord)	40 F 00
Membres de la S.C.F. (autres pays)	60 F 00
Non-Membres de la S.C.F. (France, Europe, Afrique du Nord)	100 F 00
Non-Membres de la S.C.F. (autres pays)	120 F 00

Une commande, pour être agréée, devra être accompagnée du règlement correspondant, sous forme de chèque bancaire ou de chèque postal (280.28 Paris), à l'ordre de la Société Chimique de France. Pour faciliter la tâche de la Trésorerie, éviter, si possible, la demande d'une facture.

Réunions

Division Chimie analytique et chimie des solutions

Les Actualités de chimie analytique 1980

Sous la direction de MM. J. A. Gautier, P. Malangeau et F. Pellerin et sous le patronage de la Division, les « Actualités de chimie analytique 1980 » auront lieu le jeudi 12 juin 1980, au Centre d'Études Pharmaceutiques de l'Université de Paris-Sud, 1, rue J. B. Clément, à Châtenay-Malabry.

Le thème retenu est le suivant : *Informatique et automatisation du contrôle des médicaments.*

Programme

9 h 30, Présentation.

9 h 45, M. R. Rosset (E.S.P.C.I., Paris) :

Titrages en solution assistés par la microinformatique.

11 heures, MM. J. Bizot et J. P. Philipot (Direction des Services analytiques du Centre Nicolas Grillet, Rhône-Poulenc à Vitry) :

Analyse enthalpique différentielle et contrôle industriel des substances chimiques pures : progrès, techniques et applications.

12 heures, M. Pesez (Directeur des Recherches analytiques, Roussel-Uclaf) :

L'automatisation du contrôle analytique : Exemples et contraintes.

13 h 15, Déjeuner (seules les personnes inscrites pourront participer au déjeuner).

14 h 30, M. A. Zune (Chef du Département de l'analyse physicochimique Beecham à Heppignie, Belgique) :

Automatisation du contrôle physicochimique dans l'industrie des antibiotiques.

15 h 45, Mme J. Caporal (Laboratoires Sandoz) :

Vitesse de dissolution des médicaments ; analyse automatique continue et discontinue. Recueil des données.

Voies d'accès

N. 186 entre les carrefours du Petit-Clamart et la Croix-de-Berny. Direction : Châtenay-Malabry.

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

Inscription et frais de participation

Règlement par chèque (120 F) à l'ordre de : Actualités de chimie analytique.

Adresser les inscriptions avant le 1^{er} juin 1980 à Mme D. Baylocq, Laboratoire de chimie analytique, Centre d'Études Pharmaceutiques, 1, rue J. B. Clément, 92290 Châtenay-Malabry.

Section de Bordeaux-Pau

Journée du vendredi 23 mai 1980

Les nouveaux matériaux chimiques et leurs propriétés

Cette Journée, qui se tiendra dans l'amphithéâtre de Licence physique, (Université de Bordeaux 1), 351, cours de la Libération, à Talence, à partir de 9 heures, sera consacrée à l'information sur des nouveaux matériaux chimiques et à la confrontation des diverses méthodes physico-chimiques utilisées dans l'étude de leurs structures et de leurs propriétés.

Les exposés suivants sont d'ores et déjà programmés :

- *De nouvelles variétés de cristaux liquides*, par H. Gasparoux, C. Destradre et Nguyen H. Tinh.
- *Nouveaux matériaux photochromes*, par G. Félix, M. Laguerre, J. Dunogues et R. Calas.
- *Résultats récents sur les polymères interpénétrés : résines époxy-polyuréthanes*, par C. Pommier, D. Poussin, R. Daviaud et J. Valade.

- *Sur quelques nouveaux pyroélectriques oxygénés et oxyfluorés*, par R. Von der Muhll, J. Ravez et P. Hagenmuller.
- *Conduction des ions hydroxonium et ammonium dans la bêta-alumine. Étude par diffusion des neutrons*, par J. C. Lassègues.
- *Sels d'ions radicaux présentant une conduction métallique*, par P. Delahes, S. Flandrois, R. Keryer, G. Coulon, D. Chasseau et J. Gaultier.
- *Les verres fluorés*, par J. Portier et J. J. Videau.
- *Émissivité et sélectivité des capteurs solaires*, par P. V. Huong et J. C. Cornut.

Pour toute proposition et tout renseignement complémentaire, s'adresser à M. P. V. Huong, Université de Bordeaux 1, 351, cours de la Libération, 33405 Talence. Tél. : (56) 80.69.50, poste 254.

Section de Marseille-Nice

Journée du vendredi 30 mai 1980

L'authentification et la conservation du Patrimoine

Un colloque, organisé sur ce thème par M. C. Lageot, se tiendra, le 30 mai, à la Faculté des sciences Saint-Charles, 5, place Victor Hugo à Marseille.

Les trois conférences plénières suivantes seront présentées :

M. R. Boyer : *Conservation, restauration des métaux et matières organiques.*

M. C. Lageot : *Authentification, analyse scientifique du patrimoine.*

M. M. Stefanaggi : *Problèmes spécifiques des monuments historiques.*

D'autre part, des Tables rondes sont prévues sur les thèmes : peinture, métaux, matières organiques, céramique, faïence, mosaïque, pierre.

Pour tous renseignements : M. C. Lageot, Laboratoire de chimie organique, Faculté des sciences, Centre Saint-Charles, 5, place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 03.

Communiqués

Division Chimie analytique et chimie des solutions

2^e Congrès de chimie analytique

34^e Congrès du G.A.M.S.

Le 2^e Congrès de chimie analytique-34^e Congrès du G.A.M.S. aura lieu, du 8 au 12 décembre 1980, au Palais des Congrès de la Porte de Versailles à Paris, dans le cadre du Salon du laboratoire. Il est organisé par le G.A.M.S., avec la collaboration active de la Fédération Française de Chimie, de la Division Chimie analytique de la Société Chimique de France, du Groupe de chimie analytique de la Société de Chimie Industrielle, de la Société de Chimie Biologique, de la Société de Chimie Thérapeutique, de la Société de Chimie physique, et du Comité Interprofessionnel des Fournisseurs du Laboratoire.

Thèmes du congrès

Le 2^e Congrès de chimie analytique sera consacré à l'ensemble des thèmes de la chimie analytique et de l'instrumentation scientifique. Seront susceptibles d'être acceptées toutes les contributions qui traiteront du principe d'une méthode de chimie analytique, de l'instrumentation utilisée pour la mettre en œuvre et de ses applications.

Conférences plénières et communications

Des conférences de mise au point seront présentées par des spécialistes connus. Parmi ceux-ci, nous pouvons déjà citer :

MM. Castaing, Basselier, Cozzone, M. Golay, Huber, W. Simon, Bouvy, Coutagne, Govindaraju, Laude, Viellard.

Des séances parallèles de communications orales ou par affiches auront lieu par spécialité et des Tables rondes et séances de discussion seront organisées.

Les auteurs désirant soumettre une contribution doivent faire parvenir un résumé d'au moins 200 mots, avant le 31 mai 1980, au G.A.M.S., 88, boulevard Malesherbes, 75008 Paris. Ils sont invités à soumettre leur manuscrit pour publication dans *Analisis*, après approbation par le Comité de lecture, avant le 31 décembre 1980.

Préinscriptions

Toutes les personnes intéressées par le Congrès sont invitées à remplir, le plus rapidement possible, un formulaire de préinscription. Le demander au Secrétariat du G.A.M.S. (Congrès), 88, boulevard Malesherbes, 75008 Paris.

Une deuxième circulaire, mentionnant le programme scientifique, sera adressée aux préinscrits début septembre. Elle sera accompagnée d'une fiche d'inscription définitive.

Division Chimie organique

Journées de chimie organique 1980

Les Journées de chimie organique se dérouleront cette année, à Bordeaux, les 10, 11 et 12 septembre 1980. Elles coïncideront avec l'Assemblée générale de la S.C.F.

Dans le cadre de la Division, seront présentées :

- 5 conférences (voir rubrique Assemblée générale, page 6) ;
- 4 communications orales ;
- des communications par affiches.

Communications orales et par affiches

La présentation de communications orales ou par affiches est réservée aux membres de la S.C.F.

Quatre communications orales d'une demi-heure, discussion comprise, auront lieu dans l'amphithéâtre.

Des communications par affiches seront présentées en 2 ou 3 séances de 1 h 30 dans un hall. Un panneau de contre-plaqué de 1,20 x 1,20 m sera à la disposition de toute personne ou groupe de personnes présentant une communication.

Toute demande de communication reste assortie de l'obligation d'envoi du résumé destiné à être publié (Lire le paragraphe « Renseignements généraux, page 6) et devant parvenir obligatoirement, avant le 6 mai 1980, à M. Cherest, Secrétaire de la Division Chimie organique, I.C.S.N.-C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette.

Hébergement et inscription : Voir rubrique Assemblée générale, page 6.

Division chimie de coordination

Nouveaux Membres du Bureau

Conformément aux nouveaux statuts de la Société Chimique de France, il a été procédé à l'élection d'un nouveau président et d'un vice-président. Deux candidatures s'étaient manifestées. Le vote s'est déroulé par correspondance et le dépouillement des bulletins a eu lieu, au siège de la Société, le 4 mars 1980.

M. Jean Dehand a été élu président à la majorité absolue et M. Daniel Grandjean devient vice-président. Ils entrent en fonction à partir du 1^{er} avril 1980. M. E. Samuel et M. G. Balavoine restent en fonction afin de faciliter la continuité de l'action du Bureau.

M. J. Dehand est professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg et dirige l'équipe, associée au CNRS n° 670, dont le thème de recherche est la chimie des métaux de transition et plus particulièrement les clusters et les complexes cyclométallés.

M. D. Grandjean est professeur à l'Université de Rennes et membre du laboratoire associé au CNRS n° 254. Il étudie particulièrement les relations structure-propriétés des composés organométalliques et de coordination au moyen des techniques radiocristallographiques.

Nécrologie

• M. Marcel Cormier, professeur à l'U.E.R. Médicales et Pharmaceutiques de Rennes, décédé le 3 mai 1979.

• M. I. Epelboin, Directeur de recherches au C.N.R.S. (Université Pierre-et-Marie Curie).

• Mme Monique Locqueneux-Lefebvre, chargée de recherches, Université de Paris VI.

• M. A. N. Nesmeyanov, Membre de l'Académie des sciences d'U.R.S.S. ; Membre d'honneur de la S.C.F., décédé le 17 janvier 1980.

Michel Zanne

La Section Lorraine de la Société Chimique de France vient d'être profondément touchée par le décès brutal d'un de ses membres, Michel Zanne, Maître-assistant au Laboratoire de chimie du solide minéral de Nancy. En sa mémoire, elle se fait un devoir de rappeler brièvement sa carrière universitaire et scientifique.

Après des études universitaires brillantes, à l'Université de Nancy, Michel Zanne est nommé Assistant en 1967, puis Maître-assistant en 1972; il est inscrit sur la Liste d'aptitude aux fonctions de Maître de conférences en 1975. Il a démontré au cours de ces années des qualités d'enseignement de grande valeur; outre les travaux dirigés et pratiques, en 1^{er} et 2^e cycle, qu'il actualisait régulièrement, il était chargé des cours de D.E.A. « Physique et chimie des matériaux » dans les modules « Défauts ponctuels et non stœchiométrie » et « Modèle de liaison dans les solides ».

Il est toujours difficile d'être à la fois polyvalent et compétent. Et pourtant Michel Zanne avait réussi à acquérir le bagage expérimental et intellectuel nécessaire dans des domaines et techniques aussi variés que la microscopie électronique, les mesures électriques, diélectriques et thermoélectriques (appliquées à des matériaux très divers), les mesures magnétiques..., avec les interprétations et développement théoriques que cela implique.

C'est par l'étude des phases AMO_{3-x} (A : alcalino terreux, M : métal de la triade du fer) qu'il avait commencé ses travaux en 1965 au Laboratoire de chimie minérale de Nancy. Dans ce domaine complexe et passionnant, il a mis en évidence de nombreuses nouvelles phases, et presque toujours précisé la maille cristalline, souvent la structure détaillée, et systématiquement étudié les propriétés qu'il replaçait dans leur contexte théorique.

Ces résultats l'ont conduit, en 1972, à sa thèse, soutenue devant un Jury présidé par E. F. Bertaut nommé depuis à l'Académie des Sciences. Les travaux postdoctoraux de Michel Zanne sont nombreux et diversifiés. Ils concernent surtout les oxydes des métaux de transition, mais aussi les hydrurofluorures et quelques pnictures. Son apport à la chimie du solide restera marqué par le nombre et la qualité de ses publications qui lui valaient de fréquentes citations et collaborations, en France et à l'étranger. Il aura largement contribué à enrichir et clarifier la discipline à laquelle il s'était consacré avec enthousiasme et persévérance.

Michel Zanne est disparu au moment où une promotion importante lui était destinée. Classé en bon rang par les Commissions de Spécialistes des Universités de Nancy et de Caen, le Conseil Supérieur des Corps Universitaires a reconnu récemment ses mérites en considérant qu'il aurait été digne d'accéder au corps des professeurs des Universités.

Assemblée annuelle de la S.C.F.

Journées de chimie organique. Journées de chimie du solide

Bordeaux 10, 11 et 12 septembre 1980

Fiche d'inscription *

NOM (en capitales) Prénom

Adresse (avec code postal) Tél. :

Fonction

viendra seul(e) accompagné(e) de

● **Frais (Transport par cars, secrétariat etc.)**

Membres de la S.C.F. : 60 × F

Autres participants : 160 F × F

● **Désirez-vous prendre vos repas (midi et soir) au restaurant universitaire ?** Oui Non
 (20 F boisson comprise)

	Ma	Me	J	V
Midi				
Soir				

20 F × F

Les tickets se trouveront dans la pochette distribuée aux participants.

● **Désirez-vous être logé aux villages d'étudiants ?** Oui Non

Somme forfaitaire pour 3 nuits (9, 10, 11 septembre) : 120 F × F

Nuit supplémentaire : 40 F × F
 (Nombre de places limité ; réservations effectuées dans l'ordre d'arrivée des demandes)

● **Participerez-vous au banquet-spectacle du jeudi 11 septembre ?** Oui Non

Prix : 120 F × F

● **Total** F

● **Seriez-vous intéressé par une éventuelle visite du vignoble bordelais ?**

le samedi 13 septembre, de 9 h à 17 h ; prix approximatif 200 F repas compris : Oui Non

* **A envoyer impérativement, avant le 15 mai 1980 à M. J. P. Pillot**, Laboratoire de chimie organique, Université de Bordeaux I, 33405 Talence Cedex, accompagnée d'un acompte de 60 F, ou de la totalité des frais (chèque à l'ordre de la Société Chimique de France, Bordeaux).

● **Désirez-vous être logé à l'hôtel (Centre ville de Bordeaux) ?** Oui Non

Chambre simple chambre double

2 étoiles : 108-135 ; 3 étoiles : 185-200 ; 4 étoiles : 240-285

Adressez-vous directement, avant le 15 mai 1980, à : GAVA, Palais des Congrès, Boulevard du Lac, 33300 Bordeaux-Lac

Pour une réservation, envoyer le montant d'une nuit d'hôtel. Après cette date, le logement à l'hôtel ne sera plus assuré.

104 Colloque sur le mélange et les procédés d'agitation, 25-26 septembre 1980, Toulouse.

104 XII^e Conférence internationale des Arts Chimiques, 8-12 décembre 1980, Paris.

104 Sommaire de la revue *Analisis*.

- Recueil des conférences (vol. 1 (épuisé); vol. 2 : sections 4 et 5) :

5^e Conférence européenne des plastiques et des caoutchoucs,

12-15 juin 1978, Paris.

Prix de chaque volume : 150 F.

- Recueil des communications:

Colloque « Apport de l'informatique à l'analyse industrielle pour le contrôle et la conduite des procédés,

18-19 septembre 1979, Villeurbanne.

Prix du recueil : 200 F.

- Recueil des communications :

Journées sur la technologie des lits fluidisés et dispersés, applications industrielles,

22-23 octobre 1979, Compiègne.

Prix du recueil : 250 F.

S'adresser à la Société de Chimie Industrielle,
28, rue Saint-Dominique,
75007 Paris.

Tél. : 555.69.46.

Colloque sur le mélange et les procédés d'agitation

25-26 septembre 1980, Toulouse

L'Institut du Génie Chimique de Toulouse, l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse et la Société de Chimie Industrielle organisent à l'Institut du Génie Chimique de Toulouse, les 25 et 26 septembre 1980, un colloque sur le mélange et les procédés d'agitation.

Langue du colloque : français.

Le programme des communications sera publié dans un prochain numéro de *L'actualité chimique*.

Renseignements : M. Couderc, Institut du Génie Chimique, Chemin de la Loge, 31078 Toulouse Cedex, et Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : 555.69.46.

XII^e Conférence internationale des Arts Chimiques

8-12 décembre 1980, Paris

La XII^e Conférence internationale des Arts Chimiques regroupe plusieurs manifestations :

- le Colloque sur le séchage (8 décembre 1980),
- le Colloque sur le génie chimique et le stockage de l'énergie (9-10 décembre 1980),
- la Journée des aciers spéciaux (11 décembre 1980),
- le Colloque sur les nouveautés en génie biologique, produits, procédés, matériels (11 décembre 1980),
- le Colloque sur la formation continue en génie chimique (12 décembre 1980).

(Les dates sont données à titre indicatif, elles seront confirmées en temps voulu.)

La Porte de Versailles à Paris, où se tiendra la XII^e Conférence des Arts Chimiques, abritera également aux mêmes dates, trois salons importants pour l'industrie chimique : Interchimie, le Salon international du laboratoire et la 4^e Semaine de l'environnement.

Appel aux communications

Nous rappelons qu'il est fait appel aux communications pour le colloque sur le génie chimique et le stockage de l'énergie (*L'actualité chimique*, mars 1980, p. 76).

Les thèmes retenus par le Comité scientifique sont les suivants :

- stockage chimique de l'énergie thermique,
- stockage électrochimique (électrodes, électrolytes solides, accumulateurs, ...),
- stockage par l'hydrogène et ses dérivés,
- stockage par chaleur latente et sensible (aspects chimiques),
- conditions du développement du stockage de l'énergie pour les procédés industriels.

La date limite pour envoyer les propositions de communications a été reportée au 30 avril 1980. Le titre et un court résumé de la communication doivent parvenir au secrétariat de la Société de Chimie Industrielle avant cette date.

Langue du colloque : français, sans traduction simultanée.

(Les auteurs étrangers sont autorisés à présenter leur communication en anglais, une traduction française étant fournie aux participants).

Renseignements

Pour tous renseignements, s'adresser à la Société de Chimie Industrielle, 28, rue Saint-Dominique, 75007 Paris. Tél. : 555.69.46.

Sommaire de la revue *Analisis*

Vol. 8, n^o 2, février 1980

Solutions tampons d'ions métalliques. Application au cas des ions plombés, par Y. Khayat, M. Cromer-Morin, J.-P. Scharff.

Cette étude traite du principe de la mise au point de tampons d'ions plombés à l'aide de deux exemples facilement généralisables concernant d'une part un système complexe binaire : Pb (II)-acide pyridinecarboxylique-2 et, d'autre part, un système ternaire bimétallique : Pb (II)-Mg (II)-acide nitrilotriacétique.

Mesure d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'eau par chromatographie en phase liquide et détection fluorimétrique, par C. Cavelier.

Ce travail présente une méthode simple et rapide de dosage de six hydrocarbures aromatiques polycycliques retenus par l'O.M.S. et la C.E.E. dans les normes de potabilité des eaux.

Changes in the selectivity of gas-chromatographic process as a function of liquid phase concentration on the support, par P. Tomi, C. Liteanu, Ch. Andreescu, I. Tanaka, N. Ikegawa.

Modifications de la sélectivité du processus gaz-chromatographique en fonction de la concentration de la phase liquide sur le support, dans le cas de la séparation des hydrocarbures sur des phases liquides polaires.

Absorptiometric determination of palladium using ternary complex with pyrogallol-red and cetyltrimethylammonium bromide, par R. Kant, O. Prakash, S. P. Mushran.

Dosage absorptiométrique du palladium utilisant le complexe ternaire à pH 3,4, avec le rouge de pyrogallol et le bromure de cetyltriméthylammonium. La méthode est très sensible et précise.

Optimisation d'un appareil pour titrage thermométriques. Application au dosage de la maléimidomonoxime et de la maléimidodioxime, par J. Lumbarres, C. Mongay, V. Cerda.

On décrit la construction d'un appareil pour titrages thermométriques, en étudiant la linéarité de la réponse et sa répercussion sur les mesures.

Emploi d'une résine échangeuse d'ion déshydratée pour l'étude de quelques ions complexes. I. Méthodologie et application à la mise en évidence du cation pentaquonitrosyl fer (I), par J.-C. Richard, J.-L. Janier Dubry, C. Devin.

Élaboration d'une méthode nouvelle permettant l'étude de certains complexes en milieu pratiquement anhydre.

Separation of fenfluramine enantiomers by reverse-phase preparative liquid chromatography, par M.-C. Arnould, B. Serkiz, J.-P. Volland. Note de laboratoire.

Demandes et offres diverses

« Importante Société Internationale recherche pour son laboratoire de synthèse organique fine un scientifique expérimenté de haut niveau. Écrire à Soc. Chim. n° 267.

Étudiant ouest-allemand, diplômé Université de Munich (Diplomchemiker), actuellement au Dep. de chimie de McGill University (Montreal) jusqu'en juin 1980 (Ph. D. de grec), recherche situation en France. Écrire S.C.F. n° 268.

Chimiste organicien, spécialité chimie thérapeutique, cherche structure d'accueil (laboratoire universitaire, C.N.R.S., ...) pour la poursuite de ses travaux. Écrire Soc. Chim. n° 269.

Laboratoire, recherche absorption atomique, modules HPLC occasions. Écrire Soc. Chim. n° 270.

A céder : Bulletin de la Sté de Chimie Biologique, années 1945 à 1975 inclus. Tél. : 577.28.38.

J. F. 23 ans, ing. chimiste ESCOM, anglais et allemand courants, actuellement ing. documentaliste, cherche emploi (ind. chimique

ou pharm.). Paris ou région parisienne. Écrire à : Mireille Watier, 73 bis rue du Colonel Fabien, 95100 Argenteuil. Tél. : 961-35-79.

Chromatographe en phase gazeuse : cherche occasion en parfait état de marche, de préférence équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. Écrire : Mac Leod/E.P.H.E., CEN-FAR, PB 6, 92260 Fontenay-aux-Roses.

Recherche : R. Fowler et A. E. Guggenheim. *Statistical Thermodynamics*. Cambridge U. Press (1^{re} ou 2^e édition). Écrire : J. E. Germain, B.P. 2002, 69603 Villeurbanne Cedex.

Recherche collection complète Chemical Abstracts, 1912-1979. Envoyer offre à A. Buzas, 25, Route de Versailles, 91570, Bièvres.

Urgent

Spectrophotomètre infra-rouge : cherche occasion en parfait état de marche pour équipement salle de travaux pratiques chimie organique. Écrire à : Mlle J. Galsomias, Laboratoire de chimie générale, U.S.T.L., Place E. Bataillon, 34000 Montpellier.

Table des annonceurs

J.C.R.	Couv. II	G.M.C.	78
PERKIN-ELMER	4-5	TECHNICS EDITION	79-80
G.T.A.	6	VARIAN	87-89
JOBIN-YVON	10-12 - 35 à 38 - 72 - Couv. IV	C.N.R.S.	94
VERLAG CHEMIE	73-75-78	S.C.F.	96-97
PROLABO.	77		

les appareils de spectrométrie Raman de **JOBIN YVON.**

*la plus ancienne expérience française
dans le domaine de l'optique*



10-12 g = 1 SPECTRE

La microsonde moléculaire MOLE

1 volume d'un microncube suffit pour identifier votre échantillon avec la MOLE, la microsonde moléculaire de I.S.A. JOBIN-YVON.



UN SPECTRE JUSQU'À $\Delta \nu$ 3 cm⁻¹

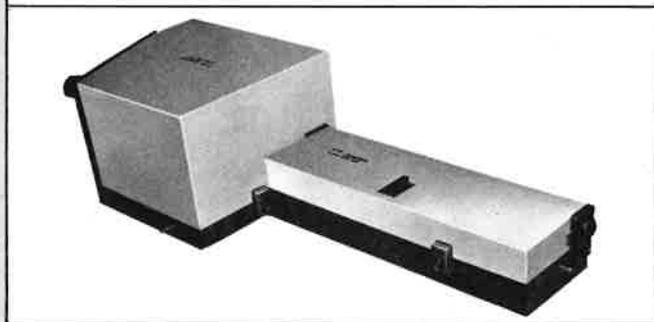
Le spectromètre Ramanor

Taux de lumière parasite 10^{-14} à

20 cm⁻¹

Résolution 0,4 cm⁻¹ dans le visible.

Le RAMANOR votre futur spectromètre Raman Laser fabriqué et commercialisé par I.S.A. JOBIN-YVON.



1 PULSE = 1 SPECTRE

Le spectrographe multi-canal DL 203

1900 A directement sur votre détecteur multicanal avec le DL 203, le triple spectrographe de JOBIN-YVON est adapté aux applications Raman, d'absorption et de fluorescence.



**JOBIN
YVON**

DIVISION d'INSTRUMENTS S.A.

depuis plus de 160 ans, notre matière, c'est la lumière

16, 18, rue du Canal 91163 LONGJUMEAU Cedex - Tél. (6) 909.34.93 - Télex JOBYVON 692882 F