

Conditions d'utilisation des contenus du Conservatoire numérique

1- [Le Conservatoire numérique](#) communément appelé [le Cnum](#) constitue une base de données, produite par le Conservatoire national des arts et métiers et protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle. La conception graphique du présent site a été réalisée par Eclydre (www.eclydre.fr).

2- Les contenus accessibles sur le site du Cnum sont majoritairement des reproductions numériques d'œuvres tombées dans le domaine public, provenant des collections patrimoniales imprimées du Cnam.

Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n° 78-753 du 17 juillet 1978 :

- la réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur ; la mention de source doit être maintenue ([Cnum - Conservatoire numérique des Arts et Métiers - https://cnum.cnam.fr](#))
- la réutilisation commerciale de ces contenus doit faire l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

3- Certains documents sont soumis à un régime de réutilisation particulier :

- les reproductions de documents protégés par le droit d'auteur, uniquement consultables dans l'enceinte de la bibliothèque centrale du Cnam. Ces reproductions ne peuvent être réutilisées, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

4- Pour obtenir la reproduction numérique d'un document du Cnum en haute définition, contacter [cnum\(at\)cnam.fr](mailto:cnum(at)cnam.fr)

5- L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

6- Les présentes conditions d'utilisation des contenus du Cnum sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

NOTICE BIBLIOGRAPHIQUE

NOTICE DE LA REVUE	
Auteur(s) ou collectivité(s)	Auteur collectif - Revue
Titre	L'Industrie nationale : comptes rendus et conférences de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale
Adresse	Paris : Société d'encouragement pour l'industrie nationale, 1949-2003
Collation	167 vol.
Nombre de volumes	167
Cote	INDNAT
Sujet(s)	Industrie
Note	Numérisation effectuée grâce au prêt de la collection complète accordé par la Société d'encouragement pour l'industrie nationale (S.E.I.N.)
Notice complète	https://www.sudoc.fr/039224155
Permalien	https://cnum.cnam.fr/redir?INDNAT
LISTE DES VOLUMES	
	1949, n° 1 (janv.-mars)
	1949, n° 2 (avril-juin)
	1949, n° 3 (juil.-sept.)
	1949, n° 4 (oct.-déc.)
	1949, n° 4 bis
	1950, n° 1 (janv.-mars)
	1950, n° 2 (avril-juin)
	1950, n° 3 (juil.-sept.)
	1950, n° 4 bis
	1951, n° 1 (janv.-mars)
	1951, n° 2 (avril-juin)
	1951, n° 3 (juil.-sept.)
	1951, n° 4 (oct.-déc.)
	1952, n° 1 (janv.-mars)
	1952, n° 2 (avril-juin)
	1952, n° 3 (juil.-sept.)
	1952, n° 4 (oct.-déc.)
	1952, n° spécial
	1953, n° 1 (janv.-mars)
	1953, n° 2 (avril-juin)
	1953, n° 3 (juil.-sept.)
	1953, n° 4 (oct.-déc.)
	1953, n° spécial
	1954, n° 1 (janv.-mars)
	1954, n° 2 (avril-juin)
	1954, n° 3 (juil.-sept.)
	1954, n° 4 (oct.-déc.)
	1955, n° 1 (janv.-mars)

	1955, n° 2 (avril-juin)
	1955, n° 3 (juil.-sept.)
	1955, n° 4 (oct.-déc.)
	1956, n° 1 (janv.-mars)
	1956, n° 2 (avril-juin)
	1956, n° 3 (juil.-sept.)
	1956, n° 4 (oct.-déc.)
	1957, n° 2 (avril-juin)
	1957, n° 3 (juil.-sept.)
	1957, n° 4 (oct.-déc.)
	1957, n° spécial (1956-1957)
	1958, n° 1 (janv.-mars)
	1958, n° 2 (avril-juin)
	1958 n° 3 (juil.-sept.)
	1958, n° 4 (oct.-déc.)
	1959, n° 1 (janv.-mars)
	1959, n° 2 (avril-juin)
	1959 n° 3 (juil.-sept.)
	1959, n° 4 (oct.-déc.)
	1960, n° 1 (janv.-mars)
VOLUME TÉLÉCHARGÉ	1960, n° 2 (avril-juin)
	1960, n° 3 (juil.-sept.)
	1960, n° 4 (oct.-déc.)
	1961, n° 1 (janv.-mars)
	1961, n° 2 (avril-juin)
	1961, n° 3 (juil.-sept.)
	1961, n° 4 (oct.-déc.)
	1962, n° 1 (janv.-mars)
	1962, n° 2 (avril-juin)
	1962, n° 3 (juil.-sept.)
	1962, n° 4 (oct.-déc.)
	1963, n° 1 (janv.-mars)
	1963, n° 2 (avril-juin)
	1963, n° 3 (juil.-sept.)
	1963, n° 4 (oct.-déc.)
	1964, n° 1 (janv.-mars)
	1964, n° 2 (avril-juin)
	1964, n° 3 (juil.-sept.)
	1964, n° 4 (oct.-déc.)
	1965, n° 1 (janv.-mars)
	1965, n° 2 (avril-juin)
	1965, n° 3 (juil.-sept.)
	1965, n° 4 (oct.-déc.)
	1966, n° 1 (janv.-mars)
	1966, n° 2 (avril-juin)
	1966, n° 3 (juil.-sept.)
	1966, n° 4 (oct.-déc.)
	1967, n° 1 (janv.-mars)
	1967, n° 2 (avril-juin)
	1967, n° 3 (juil.-sept.)

	1967, n° 4 (oct.-déc.)
	1968, n° 1
	1968, n° 2
	1968, n° 3
	1968, n° 4
	1969, n° 1 (janv.-mars)
	1969, n° 2
	1969, n° 3
	1969, n° 4
	1970, n° 1
	1970, n° 2
	1970, n° 3
	1970, n° 4
	1971, n° 1
	1971, n° 2
	1971, n° 4
	1972, n° 1
	1972, n° 2
	1972, n° 3
	1972, n° 4
	1973, n° 1
	1973, n° 2
	1973, n° 3
	1973, n° 4
	1974, n° 1
	1974, n° 2
	1974, n° 3
	1974, n° 4
	1975, n° 1
	1975, n° 2
	1975, n° 3
	1975, n° 4
	1976, n° 1
	1976, n° 2
	1976, n° 3
	1976, n° 4
	1977, n° 1
	1977, n° 2
	1977, n° 3
	1977, n° 4
	1978, n° 1
	1978, n° 2
	1978, n° 3
	1978, n° 4
	1979, n° 1
	1979, n° 2
	1979, n° 3
	1979, n° 4
	1980, n° 1
	1982, n° spécial

	1983, n° 1
	1983, n° 3-4
	1983, n° 3-4
	1984, n° 1 (1er semestre)
	1984, n° 2
	1985, n° 1
	1985, n° 2
	1986, n° 1
	1986, n° 2
	1987, n° 1
	1987, n° 2
	1988, n° 1
	1988, n° 2
	1989
	1990
	1991
	1992
	1993, n° 1 (1er semestre)
	1993, n° 2 (2eme semestre)
	1994, n° 1 (1er semestre)
	1994, n° 2 (2eme semestre)
	1995, n° 1 (1er semestre)
	1995, n° 2 (2eme semestre)
	1996, n° 1 (1er semestre)
	1997, n° 1 (1er semestre)
	1997, n°2 (2e semestre) + 1998, n°1 (1er semestre)
	1998, n° 4 (4e trimestre)
	1999, n° 2 (2e trimestre)
	1999, n° 3 (3e trimestre)
	1999, n° 4 (4e trimestre)
	2000, n° 1 (1er trimestre)
	2000, n° 2 (2e trimestre)
	2000, n° 3 (3e trimestre)
	2000, n° 4 (4e trimestre)
	2001, n° 1 (1er trimestre)
	2001, n° 2-3 (2e et 3e trimestres)
	2001, n°4 (4e trimestre) et 2002, n°1 (1er trimestre)
	2002, n° 2 (décembre)
	2003 (décembre)

NOTICE DU VOLUME TÉLÉCHARGÉ	
Titre	L'Industrie nationale : comptes rendus et conférences de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale
Volume	1960, n° 2 (avril-juin)
Adresse	Paris : Société d'encouragement pour l'industrie nationale, 1960

Collation	1 vol. (p. [27]-56
Nombre de vues	48
Cote	INDNAT (51)
Sujet(s)	Industrie
Thématique(s)	Généralités scientifiques et vulgarisation
Typologie	Revue
Langue	Français
Date de mise en ligne	03/09/2025
Date de génération du PDF	08/09/2025
Recherche plein texte	Non disponible
Permalien	https://cnum.cnam.fr/redir?INDNAT.51

Note d'introduction à [l'Industrie nationale \(1947-2003\)](#)

[L'Industrie nationale](#) prend, de 1947 à 2003, la suite du [Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale](#), publié de 1802 à 1943 et que l'on trouve également numérisé sur le CNUM. Cette notice est destinée à donner un éclairage sur sa création et son évolution ; pour la présentation générale de la Société d'encouragement, on se reportera à la [notice publiée en 2012 : « Pour en savoir plus »](#)

[Une publication indispensable pour une société savante](#)

La Société, aux lendemains du conflit, fait paraître dans un premier temps, en 1948, des [Comptes rendus de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale](#), publication trimestrielle de petit format résumant ses activités durant l'année sociale 1947-1948. À partir du premier trimestre 1949, elle lance une publication plus complète sous le titre de [L'Industrie nationale. Mémoires et comptes rendus de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale](#).

Cette publication est différente de l'ancien [Bulletin](#) par son format, sa disposition et sa périodicité, trimestrielle là où ce dernier était publié en cahiers mensuels (sauf dans ses dernières années). Elle est surtout moins diversifiée, se limitant à des textes de conférences et à des rapports plus ou moins développés sur les remises de récompenses de la Société.

[Une publication qui reflète les ambitions comme les aléas de la Société d'encouragement](#)

À partir de sa création et jusqu'au début des années 1980, [L'Industrie nationale](#) ambitionne d'être une revue de référence abordant, dans une sélection des conférences qu'elle organise — entre 8 et 10 publiées annuellement —, des thèmes extrêmement divers, allant de la mécanique à la biologie et aux questions commerciales, en passant par la chimie, les différents domaines de la physique ou l'agriculture, mettant l'accent sur de grandes avancées ou de grandes réalisations. Elle bénéficie d'ailleurs entre 1954 et 1966 d'une subvention du CNRS qui témoigne de son importance.

À partir du début des années 1980, pour diverses raisons associées, problèmes financiers, perte de son rayonnement, fin des conférences, remise en question du modèle industriel sur lequel se fondait l'activité de la Société, [L'Industrie nationale](#) devient un organe de communication interne, rendant compte des réunions, publiant les rapports sur les récompenses ainsi que quelques articles à caractère rétrospectif ou historique.

La publication disparaît logiquement en 2003 pour être remplacée par un site Internet de même nom, complété par la suite par une lettre d'information.

Commission d'histoire de la Société d'Encouragement,

Juillet 2025.

Bibliographie

Daniel Blouin, Gérard Emptoz, [« 220 ans de la Société d'encouragement »](#), Histoire et Innovation, le carnet de recherche de la commission d'histoire de la Société d'encouragement, en ligne le 25 octobre 2023.

Gérard EMPTOZ, [« Les parcours des présidents de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale des années 1920 à nos jours. Deuxième partie : de la Libération à nos jours »](#), Histoire et Innovation, carnet de recherche de la commission d'histoire de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, en ligne le 26 octobre 2024.

S. E. I. N.
Bibliothèque

L'INDUSTRIE NATIONALE

●
COMPTES RENDUS ET CONFÉRENCES
DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT
POUR L'INDUSTRIE NATIONALE
●

PUBLIÉS AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

1960

N° 2

Revue trimestrielle

L'INDUSTRIE NATIONALE

COMPTES RENDUS ET CONFÉRENCES DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT POUR L'INDUSTRIE NATIONALE

publiés sous la direction de **M. Georges CHAUDRON**, Membre de l'Institut, Président,
avec le concours du Secrétariat de la Société.

Les textes paraissant dans *L'Industrie Nationale* n'engagent pas la responsabilité de la Société d'Encouragement quant aux opinions exprimées par leurs auteurs.

N° 2 : AVRIL-JUIN 1960

SOMMAIRE

LA SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE ET QUELQUES-UNES DE SES
APPLICATIONS,

par M. J. LECOMTE 27

★

LES RÉCENTES APPLICATIONS DE LA CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE,

par M. G. CHAMPETIER 45

44, rue de Rennes, PARIS 6° (LIT 55-61)

Le n° 7,50 NF

C. C. P. Paris n° 618-48

LA SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE ET QUELQUES-UNES DE SES APPLICATIONS⁽¹⁾

par M. Jean LECOMTE,
Membre de l'Institut,
Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique.

Nous nous proposons d'indiquer quelques-unes des applications de la Spectrométrie infrarouge. Il sera donc question uniquement de radiations dispersées, malgré l'intérêt des utilisations avec des radiations non dispersées, par exemple pour les séchages industriels, pour les irradiations médicales et chirurgicales, pour le guidage et le repérage

des avions et des missiles, pour la vision dans le noir, pour l'analyse des gaz et des liquides (pollution de l'air par des vapeurs toxiques, détection du grisou, etc.)... En mai 1956, nous avons présenté, à la Société d'Encouragement, une Conférence sur la Photographie infrarouge qui utilise justement, le plus souvent, les radiations infrarouges en bloc.

I. — POSITION DU SPECTRE INFRAROUGE, DÉVELOPPEMENT SUCCESSIF DE SON UTILISATION, SON IMPORTANCE DANS LA RECHERCHE PURE ET APPLIQUÉE.

a) Quand on regarde un spectre donné par un prisme ou un réseau, au-delà du rouge, l'œil ne fournit aucune perception. Dans cette région se place néanmoins un très vaste domaine, qui rejoint, sans solution de continuité, les ondes électriques. Le spectre infrarouge ne possède pas de frontières tranchées, ni du côté des courtes longueurs d'onde, ni du côté des grandes longueurs d'onde — la visibilité dans l'extrême rouge dépendant à la fois des sujets et des conditions d'expérimentation. — On peut dire, cependant, en adoptant la notion assez parlante d'octave, que le spectre infrarouge comprend au moins

neuf octaves, contre seulement une quinte pour le spectre visible, et environ deux octaves pour le spectre ultraviolet facilement accessible. C'est donc une énorme région, dont certaines parties restent encore assez mal explorées.

b) Lorsque j'ai commencé à m'occuper du spectre infrarouge, en 1919, de bons apôtres m'avaient insinué que ce domaine spectral ne possédait qu'un intérêt théorique, qu'il représentait une sorte d'objet rare et fragile, destiné à être conservé soigneusement en vitrine, que d'ailleurs, vu les diffi-

(1) Conférence faite le 19 novembre 1959 devant la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale.
L'industrie Nationale. — Avril-Juin 1960.

cultés expérimentales et l'intérêt médiocre des résultats, je ne manquerais pas, comme d'autres, de renoncer à cette étude. Je ne me suis pas laissé décourager par ces prédictions, et j'ai conservé la foi dans l'intérêt, à tous les points de vue, de la spectrographie infrarouge. Vous savez que la suite des événements est venue me donner pleinement raison, et que les développements successifs ont pris une extension telle que je ne pouvais pas la prévoir dans mes espérances les plus optimistes.

D'une trentaine de spectrographes infrarouges en 1939, dans le monde entier (dont une bonne demi-douzaine se trouvait dans notre Service à la Sorbonne), le nombre est monté actuellement à plus de 3 000. La plus grande partie se trouve utilisée par des Chimistes ou des Physico-Chimistes, les études de Physique pure restant relativement restreintes par rapport aux autres. Si les États-Unis possèdent une part importante de ces nombreux spectrographes, les autres se trouvent répartis sur toute la surface du globe, aussi bien dans les Laboratoires universitaires, que dans les établissements militaires ou industriels. Dans ces derniers, en particulier, on signale partout l'ouverture de « Départements infrarouges ».

Aussi, le nombre des publications sur la spectrométrie infrarouge et ses applications va-t-il toujours en croissant. Actuellement, en comptant seulement les articles originaux, il paraît, dans le monde entier, au moins deux articles par jour. Encore faut-il noter que bien des résultats restent sans être publiés, par suite des secrets militaires ou industriels qui s'y trouvent attachés. D'un autre côté, pour mieux comprendre l'importance de notre domaine, rappelons les chiffres donnés récemment par le Président d'une des grandes Compagnies américaines, qui s'occupe

des applications infrarouges : pour l'année 1960, le volume total des capitaux, industrie et armée, concernant l'infrarouge aux États-Unis, dépassera 500 millions de dollars, soit 250 milliards de francs. La spectrométrie infrarouge a donc quitté, depuis longtemps et définitivement, sa qualité d'objet de vitrine, que nous indiquions précédemment.

c) *La spectrographie infrarouge représente probablement la meilleure technique pour l'étude des structures moléculaires. Ses applications, aussi bien scientifiques que techniques, se montrent payantes dans toute l'acception du terme, et justifient pleinement son développement si rapide.* Pour ne citer qu'un exemple, ce n'est pas pour le plaisir ni pour l'amusement des ingénieurs, que de puissantes sociétés pétrolières ont mis en marche jusqu'à 70 spectrographes infrarouges, dont le coût moyen se tient aux environs de 5 à 10 millions de francs pour chaque appareil. Ces dépenses se trouvent entièrement justifiées par les résultats obtenus dans l'analyse des hydrocarbures en mélange, que nous avons réalisée dès 1929, c'est-à-dire dix années avant les premières applications aux États-Unis.

Si malgré ses avantages universellement reconnus, notre technique a tant tardé à se répandre, c'est d'abord parce que certaines difficultés dans son emploi ne se sont trouvées résolues que depuis une quinzaine d'années environ, et ensuite à cause des erreurs, qui ont été commises, et qui se commettent encore, dans son emploi et dans l'interprétation des résultats. Ce seront donc ces deux points de vue que nous développerons principalement dans cette Conférence. Nous y joindrons, pour terminer, une brève comparaison entre les résultats auxquels on parvient avec d'autres techniques physiques ou physico-chimiques.

II. — OBSERVATION DES SPECTRES INFRAROUGES. — AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DE LA TECHNIQUE INFRAROUGE. — CONDITIONS À OBSERVER.

a) Sans plus tarder, rappelons rapidement la découverte du spectre infrarouge par Herschel vers les années 1800 (fig. 1). Promenant dans le spectre du soleil, obtenu au moyen d'un prisme, un thermomètre (1), il a constaté qu'au-delà du rouge, la différence de température entre ce thermomètre mobile

et deux autres fixes (2 et 3), placés en dehors du spectre, non seulement ne devenait pas nulle, mais encore allait en croissant, à mesure que l'on s'éloignait de l'extrémité du spectre visible. C'était l'indication d'un nouveau domaine infrarouge de radiations, qui, dès cette première expérience, se caractérisait

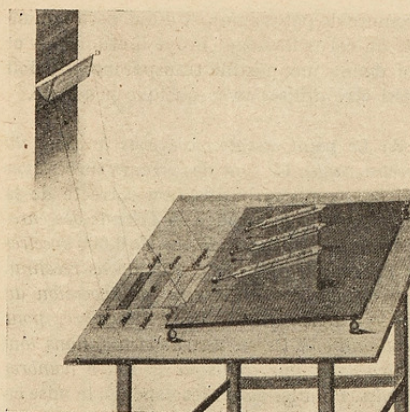


Fig. 1.

Découverte du Spectre infrarouge par Herschel (1800).

par son *invisibilité* et ses *propriétés calorifiques*. Plus tard, on y a ajouté la *longueur d'onde plus grande* que celle des radiations perceptibles à l'œil.

Pendant tout le siècle dernier, l'étude du spectre infrarouge a été considérablement freinée, sinon presque arrêtée, par l'absence d'un détecteur, fidèle et très sensible, de ces radiations. Actuellement encore, on doit reconnaître que, malgré une quantité considérable de travaux et des moyens puissants mis en œuvre, la sensibilité des détecteurs infrarouges reste bien en dessous de ceux qui servent dans d'autres domaines, dans les ondes électriques, par exemple. Le thermomètre de Herschel a été remplacé par une série d'instruments tels que la pile thermo-électrique — les réalisations modernes n'ont rien de commun avec celles du siècle dernier — le bolomètre, le récepteur pneumatique de Golay, les cellules photoconductrices, etc. Les premiers de ces détecteurs sont utilisables dans toute l'étendue du spectre, et donnent une réponse non sélective, les cellules — comme aussi les émulsions photographiques sensibilisées de notre précédente conférence — ne répondent que dans un domaine plus ou moins étendu, et fournissent, sur l'intensité des radiations, des indications qui dépendent essentiellement de la longueur d'onde. On mesurera aisément les progrès accomplis, si l'on rappelle que l'on décèle actuellement, entre des points voisins du spectre, sans de trop grandes difficultés et

d'une manière courante, des différences de température descendant au millionième ou au dix-millionième de degré centigrade.

b) Pendant très longtemps, l'obtention d'un spectre infrarouge a représenté une opération longue et difficile, réservée à un petit nombre d'initiés, d'autant plus que pratiquement on devait construire personnellement ses spectrographes. Maintenant, par suite du succès de la méthode infrarouge, il existe d'excellents modèles, fabriqués en série, qui se perfectionnent de plus en plus, au fur et à mesure du développement dans les applications. C'est un peu le phénomène de la boule de neige, l'intérêt accordé à l'infrarouge agissant dans le sens du développement en série pour la construction des appareils, et les facilités, de plus en plus grandes, données par ceux-ci, engageant à une utilisation de plus en plus répandue. A ce point de vue, on peut noter que les prototypes des instruments actuels ont pu se construire grâce aux subventions accordées pour la résolution de certains problèmes durant la deuxième guerre mondiale; car, à ce moment, les questions financières, qui avaient arrêté les constructeurs, ne se posaient plus.

On trouve pratiquement dans le commerce des modèles permettant les examens les plus variés: spectrographes à simple et double faisceau (ces derniers donnant directement des indications quantitatives), spectrographes équipés pour des dosages quantitatifs, spectrographes rapides, permettant l'enregistrement d'un spectre en moins d'un centième de seconde (étude des réactions rapides et des explosions), microspectrographes ne réclamant que des quantités de substances de l'ordre de microgrammes (ce qui se montre particulièrement précieux pour l'examen des produits biologiques), spectrographes équipés avec des dispositifs intégrateurs (de manière à mesurer l'intensité absolue des bandes d'absorption), etc....

La construction des accessoires a aussi suivi le développement des spectrographes: cuves pour hautes et basses températures (de 4° K, température de l'hélium liquide, à 1 000 ou 2 000° C), cuves pour pressions élevées (dépassant 1 000 atmosphères), cuves à réflexions multiples (donnant sous un volume réduit des parcours allant jusqu'à plusieurs kilomètres), microcuves, polariseurs, etc....

c) Ainsi donc, actuellement, l'obtention d'un spectre d'absorption ou de réflexion infrarouge ne réclame plus des expérimentateurs hors ligne, comme autrefois, mais seulement des mains soigneuses quoique non spécialisées. Notre méthode s'applique à tous états de la matière : gaz ou vapeur, liquide, solide cristallin ou pulvérulent; elle permet ainsi d'examiner toutes les substances dans l'état exact où elles se trouvent, sans avoir à recourir à une dissolution, à une vaporisation ou à une fusion; elle ne rencontre aucune difficulté pour l'étude des produits colorés, noirs ou fluorescents; elle ne conduit que, dans des cas exceptionnels, à une action photochimique durant la durée d'une expérience; elle ne réclame, avec les spectrographes ordinaires, qu'une quantité de substance de l'ordre du milligramme et, avec des spectrographes spéciaux, de l'ordre de microgrammes.

Il ne faut cependant pas croire qu'il suffit de pousser des boutons pour obtenir de bons résultats avec un spectrographe déterminé. On doit se souvenir que, plus on augmente l'automatisme, et plus on se trouve amené à utiliser des conditions moyennes d'expérimentation. Si l'on désire, au contraire, tirer le maximum des excellents instruments construits actuellement, chaque problème demandera des conditions d'utilisation particulières, principalement dans la vitesse d'enregistrement et dans le programme des fentes.

La préparation des échantillons exige aussi certaines précautions. Trop souvent, on oublie que les spectres de certaines substances à l'état solide, diffèrent profondément de ce que l'on obtient à l'état de vapeur ou de dissolution. Ces variations se montrent particulièrement sensibles, si la substance étudiée est capable de donner lieu à des liaisons intermoléculaires, sous forme de ponts d'hydrogène, ou encore si, comme dans de nombreux cas, on a affaire à une substance dite pure représentant, en fait, un mélange d'isomères de rotation, qui sont impossibles à séparer par voie chimique. Leurs proportions se modifient, par exemple, par variation de température, par dissolution, ou en passant de l'état vitreux à l'état cristallin. L'excellente technique qui consiste, on le sait, à soumettre à une pression de 5 à 10 tonnes par centimètre carré le mélange d'un halogénure alcalin en poudre (généralement du

bromure de potassium), et d'une petite quantité du corps finement broyé à étudier — ce qui donne une pastille transparente —, doit aussi être utilisée avec quelque prudence.

d) Le point essentiel concerne le choix du spectrographe. Ce sont des erreurs successives qui ont empêché l'utilisation correcte de la spectrométrie infrarouge. A la suite des enregistrements personnels de plus de 6 000 spectres de substances différentes, nous avons reconnu, il y a environ 25 ans, que la dispersion du spectrographe utilisé devait permettre, pour les liquides et les solides, d'obtenir, dans tout l'infrarouge, une précision de 1 à 3 nombres d'ondes. Pour les gaz et les vapeurs, la mise en évidence de la structure fine demande le recours à une dispersion beaucoup plus élevée. Mais, dans tous les cas, la dispersion devra être d'autant plus grande que l'on opérera plus près du spectre visible. Le pouvoir de résolution de l'instrument diminuera par exemple, de 10 000 à 1 μ , jusqu'à 100 à 100 μ , et sera encore plus faible au-delà. Suivant la région étudiée, on devra donc recourir à des réseaux « echelette » possédant de 600 à 1 trait par millimètre, ou à divers prismes, chacun d'eux étant utilisé dans une zone relativement étroite. De cette manière seulement, les résultats se montreront interprétables. Il vaut mieux étudier une zone restreinte avec une dispersion correcte, qu'un intervalle considérable avec une mauvaise dis-

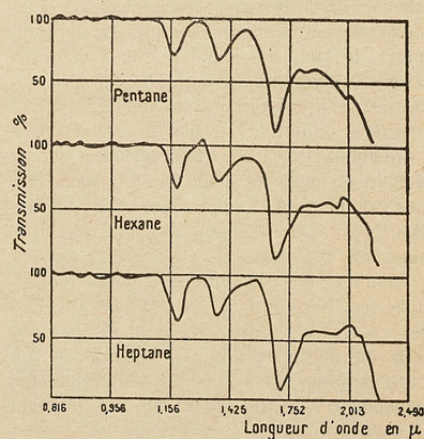


Fig. 2. — Transmission d'hydrocarbures (Mesures anciennes effectuées avec une dispersion insuffisante) (D'après J. W. Ellis).

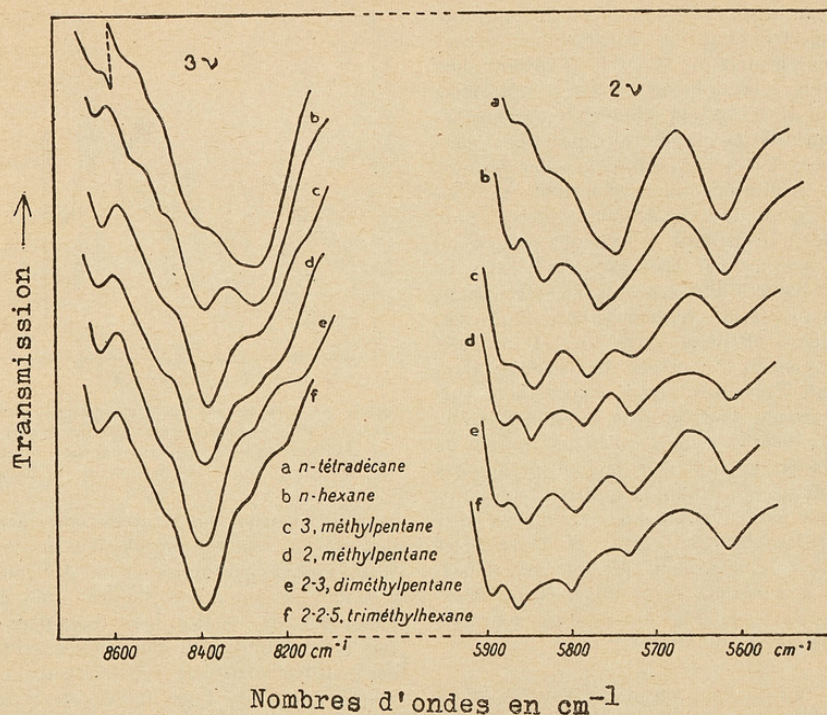


Fig. 3. — Transmission d'hydrocarbures (Mesures effectuées avec une dispersion correcte) (D'après G. Gauthier).

persion. Ces conclusions représentaient une grande nouveauté, il y a un quart de siècle, quand nous les avons entrevues. Les figures 2 et 3 indiquent ce que l'on obtient, soit avec une dispersion insuffisante, soit avec une bonne dispersion avec des composés analogues et dans la même région spectrale.

Une fois établi ce point extrêmement important, il faut choisir un domaine d'étude convenable. Celui-ci dépend, en premier lieu, du problème à résoudre. S'il s'agit d'étudier les propriétés spectrales concernant les liaisons CH , CH_2 ou CH_3 , NH ou NH_2 , OH , etc..., on s'adressera, de préférence, à la zone comprise entre le visible et $4\ \mu$ (surtout entre $2,5$ et $3,5\ \mu$). Pour mettre en évidence de petites

différences entre des composés très voisins, le domaine de l'optique en chlorure de sodium ($6\text{-}15\ \mu$) donnera toute satisfaction. Les composés comprenant des atomes lourds (halogènes par exemple), demanderont assez souvent l'examen de la région $15\text{-}35\ \mu$. Certains problèmes particuliers (par exemple, avec les cristaux), se traiteront le mieux dans la zone des grandes longueurs d'onde, jusqu'à $100\ \mu$ et plus. Mais il ne faut pas perdre de vue que l'accès de la région située au-delà de $30\ \mu$, et *a fortiori* au-delà de $50\ \mu$, se heurte à des difficultés croissantes, d'une part, du point de vue expérimental, et d'autre part, relativement aux interprétations, à cause du manque de termes de comparaison.

III. — APPLICATIONS A LA VÉRIFICATION DE THÉORIES, A L'ÉTUDE DES STRUCTURES MOLÉCULAIRES, A L'ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE.

a) La possibilité d'obtenir des radiations infrarouges, appartenant aux grandes longueurs d'onde, à partir des émetteurs utilisés

comme sources d'ondes électriques, d'une part, ou avec des sources fonctionnant avec des techniques optiques, d'autre part, fournit

une excellente confirmation sur la continuité des spectres dans toute leur étendue, suivant les vues géniales de Maxwell. Il devient alors possible, grâce à la spectrométrie infrarouge, de suivre le passage graduel des propriétés optiques de la matière aux propriétés électriques, et d'arriver, non plus à des vérifications qualitatives, mais quantitatives, telles que : égalité du carré de l'indice de réfraction et de la constante diélectrique, calcul du pouvoir réflecteur des substances à partir de leur conductibilité électrique et inversement, phénomènes de résonance, propriétés des réseaux à fils métalliques, etc.... Il est aussi extrêmement important de disposer d'un domaine spectral, aussi considérable que l'infrarouge, pour éprouver la validité de certaines théories comme celles qui traitent de l'émission du corps noir, de la dispersion des radiations, etc. Enfin, la spectrométrie infrarouge a permis de prolonger certaines études effectuées dans le visible et l'ultraviolet (séries spectrales dans les spectres d'émission, spectres de fluorescence et de phosphorescence, polarisation rotatoire naturelle ou magnétique), etc.

b) Lorsque l'on considère un spectre d'absorption infrarouge, d'un corps organique, par exemple, on se trouve frappé de la multiplicité des bandes d'absorption. Très souvent, entre 6 et 15 μ , par exemple, on en rencontrera une vingtaine. Si ce spectre touffu conduit à augmenter les difficultés d'interprétation, il constitue une garantie pour la caractérisation

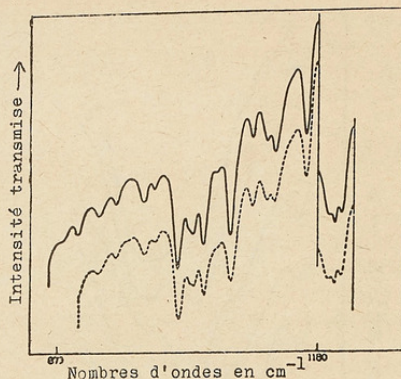


Fig. 4. — Identification de l'androstérone par la comparaison de la courbe relative à un produit pur et de celle qui concerne un extrait urinaire (D'après R. N. Jones, W. Z. Williams et R. B. Barnes).

des substances et leur reconnaissance éventuelle, et un avantage considérable sur d'autres techniques physiques ou physico-chimiques, qui ne conduisent souvent qu'à une seule constante : celle-ci varie alors dans de trop faibles limites pour que l'on puisse l'utiliser pour reconnaître des substances très voisines (détermination des indices de réfraction, des densités, du point d'ébullition ou de congélation, de la température critique de solubilité, du pouvoir rotatoire naturel ou magnétique, etc.).

La figure 4 concerne les spectres d'absorption de l'androstérone synthétique et d'un produit extrait de l'urine. La parfaite con-

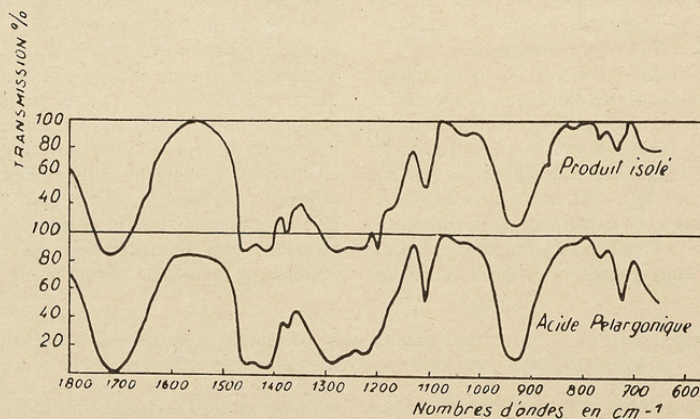


Fig. 5. — Transmission d'un produit isolé (acide saturé aliphatique en C_9) et de l'acide pélagonique (D'après R. C. Gore et E. M. Petersen).

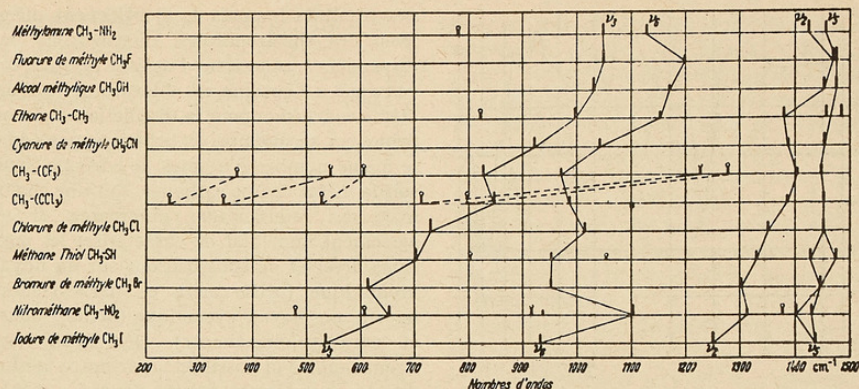


Fig. 6. — Comparaison des bandes d'absorption (figurées par des traits dont la hauteur est sensiblement proportionnelle à l'intensité) de composés répondant à la formule générale $\text{CH}_3 - \text{X}$ (D'après J. Lecomte).

cordance des multiples bandes constitue la meilleure preuve que l'on puisse donner de l'identité de ces deux produits (les courbes ont été déplacées verticalement l'une par rapport à l'autre). Par contre, la figure 5 concerne la transmission d'un acide saturé aliphatique en C_6 et celle de l'acide pélagonique, qui possède le même nombre d'atomes de carbone, avec une chaîne sûrement exempte de ramifications. Les différences entre les deux spectres indiquent que le premier produit possédait probablement une chaîne ramifiée.

Il est naturellement très facile, par la similitude de leurs spectres infrarouges, de contrôler l'identité de mélanges, formés d'un certain nombre de constituants.

Nous avons beaucoup développé, pour l'interprétation de nos résultats, une méthode comparative, qui revient à établir des tableaux comme celui de la figure 6. Nous y avons porté, par ordre de poids croissant du substituant X , les spectres d'absorption des composés de la forme $\text{CH}_3 - \text{X}$. Les bandes sont indiquées, suivant l'usage, par des traits dont la hauteur est proportionnelle à leur intensité. On remarque immédiatement que, d'une ligne à la suivante, des maxima plus ou moins déplacés se retrouvent et forment des suites. Quand on parcourt la succession des corps de structure $\text{CH}_3 - \text{X}$, tous les composés qui sont supposés la posséder, doivent s'insérer dans ce tableau. Dans le cas contraire, il s'agira probablement d'une préparation contenant des impuretés. On

doit noter cependant que, si le substituant X ne se présente pas comme ponctuel, il peut donner naissance à des vibrations propres, situées en dehors des suites précédentes (cas de la méthyl-amine, du méthyl-fluoroforme, du méthyl-chloroforme, dont les bandes supplémentaires sont surmontées d'un petit cercle).

On peut évidemment s'étonner de comparer entre eux les spectres de composés chimiques, possédant des fonctions très diverses : mais cette présentation des spectres d'absorption se légitime parce que la masse du substituant X exerce, en première approximation, l'influence la plus grande. Cette méthode semi-empirique, appliquée à un grand nombre de structures moléculaires, nous a été d'un grand secours pour la comparaison et l'interprétation des spectres infrarouges. La présentation de la figure 6 permet de tirer des conclusions générales d'un certain nombre de spectres.

c) Le point essentiel à bien souligner est que le spectre infrarouge suit de très près les plus petites modifications de la structure moléculaire, même dans le cas de composés à poids moléculaire élevé (polymères), ou à formes compliquées. Il permet ainsi la distinction généralement facile des isomères et des homologues.

La figure 7 donne un exemple d'isomères différant par la forme de la chaîne carbonée. On obtiendrait des résultats analogues dans la série aromatique (butyl et isobutyl-benzène ou dans la série cyclanique. On notera que

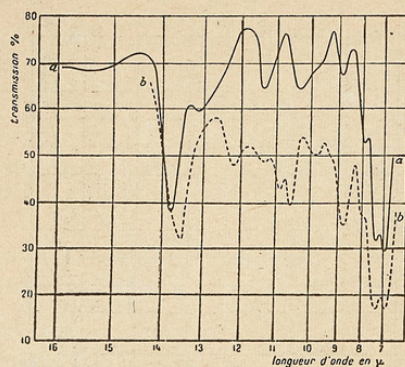


Fig. 7. — Transmission de l'hexane à chaîne normale (courbe *a*, en trait plein) et de l'isohexane (courbe *b*, en trait discontinu) (D'après J. Lecomte).

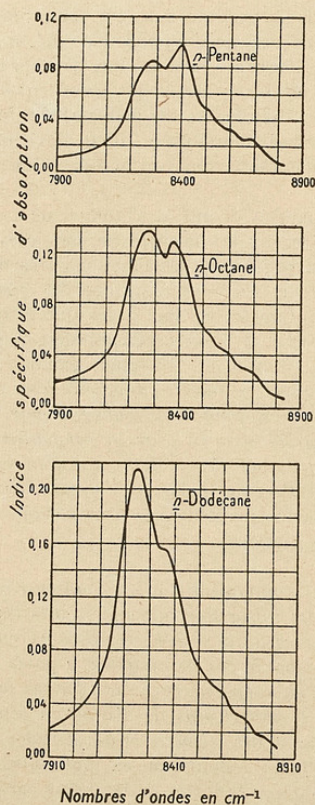


Fig. 8. — Absorption d'hydrocarbures saturés aliphatiques homologues (D'après U. Liddel et C. Kasper).

des résultats importants s'obtiennent même avec des spectrographes relativement peu dispersifs, à condition d'utiliser la zone qui convient à l'optique en chlorure de sodium. Même conclusion pour la distinction d'alcools primaires, secondaires ou tertiaires, possédant le même nombre d'atomes de carbone, mais soit la même chaîne carbonée, soit une chaîne avec des ramifications différentes. Il est également immédiat de caractériser les positions diverses de substitutions sur un noyau aromatique (ortho-,méta et para-xylènes), ou sur un noyau cyclanique (ortho-, méta- et para-cyclohexanones). Dès 1934, nous avons montré la possibilité, par notre méthode, de contrôler la pureté d'ortho-, méta-, et para-, diméthyl-cyclohexanes stéréoisomères qui, en outre, donnent des spectres différents du diméthyl-1-1 cyclohexane, leur isomère. On peut ainsi trouver des différences importantes entre composés possédant seulement une structure spatiale différente. Un des exemples les plus remarquables concerne les hexachlorocyclohexanes, qui existent au moins en six composés stéréoisomères, séparables par diverses techniques. Dans le cas des stérols stéréoisomères, à cause de la complication de la structure, l'infrarouge représente pratiquement la seule méthode, avec laquelle on obtient de bons résultats.

Les homologues donnent lieu également à une distinction possible et sûre, soit en considérant le déplacement de certaines bandes d'absorption, soit en mesurant la différence d'intensité dans l'absorption (fig. 8), soit en comptant un nombre de bandes variable avec la longueur de la chaîne carbonée (fig. 9).

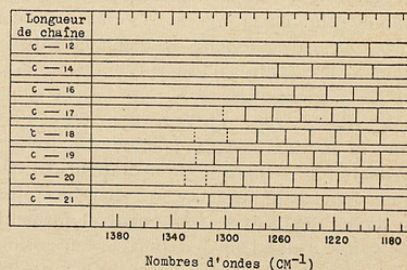


Fig. 9. — Positions et intensités des bandes d'absorption d'acides saturés aliphatiques, à l'état solide, possédant un nombre variable d'atomes de carbone (D'après R. N. Jones, A. F. McKay et R. G. Sinclair).

Autant que l'on puisse considérer, comme des homologues, des composés différant par le nombre des cycles, la méthode infrarouge conduit aussi à des résultats intéressants.

d) Jusqu'ici, nous nous sommes contenté d'effectuer des comparaisons entre les spectres des différents composés. Sans entrer dans le détail d'interprétations théoriques, il est nécessaire d'indiquer, qu'avec les liquides et les solides, les bandes d'absorption infrarouges proviennent des vibrations des molécules. L'énergie nécessaire à ces vibrations est empruntée aux ondes électromagnétiques incidentes, et, comme ces vibrations s'effectuent avec des fréquences déterminées, après le passage à travers le milieu absorbant, il manquera un certain nombre de fréquences, qui correspondront aux bandes d'absorption : c'est ainsi que s'explique en gros la sélectivité de l'absorption.

En mécanique rationnelle, on peut décrire le mouvement d'une particule, déplacée de sa position d'équilibre et ramenée vers celle-ci par une force que l'on suppose, en première approximation, proportionnelle à l'écart à partir de la position d'équilibre. L'ensemble d'une molécule, considéré alors comme un système de points matériels vibrants, exécutera des oscillations possédant des fréquences qui dépendent des masses des vibreurs, des forces qui les ramènent à leurs positions d'équilibre, des distances entre eux et, d'une manière générale, de la structure de la molécule considérée.

On a ainsi établi des schémas de vibration. En première approximation, si les points matériels vibrent sensiblement suivant les directions des liaisons entre deux atomes voisins, on dira qu'il s'agit de vibrations de valence; si, au contraire, ce mouvement a lieu perpendiculairement à ces directions, on parlera de vibrations de déformation. Enfin, s'il existe un ou plusieurs plans de symétrie, les oscillations pourront se faire dans ces plans ou perpendiculairement à eux (vibrations gauches). Il y aura, au maximum, autant de vibrations fondamentales distinctes que le système des points matériels comporte de degrés de liberté. Pour une molécule, composée de n atomes, ce sera $(3n - 6)$, ou $(3n - 5)$ dans le cas d'une molécule linéaire. Si la molécule possède des axes de symétrie d'ordre supérieur à deux, deux ou trois vibrations

peuvent devenir indiscernables les unes des autres, et posséder, dès lors, la même fréquence de vibration (vibrations doublement ou triplement dégénérées). Alors le nombre des vibrations distinctes reste inférieur aux nombres maximums donnés plus haut. La complexité des spectres infrarouges vient de ce que les vibrations fondamentales possèdent des harmoniques, et peuvent aussi se combiner entre elles, car, en réalité les mouvements des particules n'obéissent pas à une loi harmonique.

Ainsi, on a constaté depuis longtemps, que les positions de certaines bandes d'absorption (ou de réflexion), se relaient à la présence de différents vibreurs, contenus dans la molécule. La figure 10 montre comment on peut, de proche en proche, établir cette correspondance. En effet, la liaison C — Cl, ne donnant pas de maximum d'absorption dans la région étudiée (avec CCl_4), le passage au chlorure de butyle permet d'attribuer les trois bandes

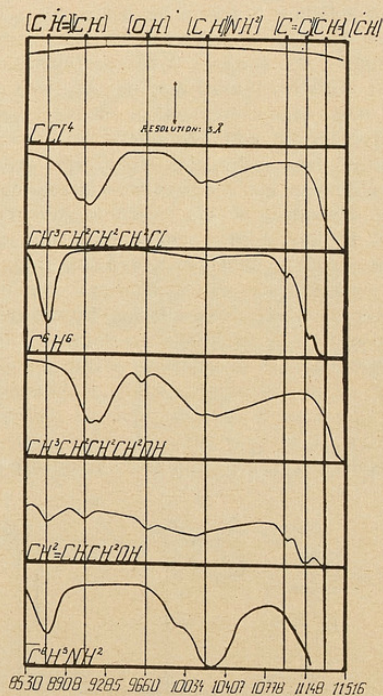


Fig. 10. — Bandes caractéristiques de différents groupements (D'après R. Freymann).

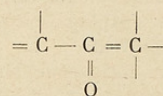
dernier, avec l'alcool butylique normal, conduit à caractériser la bande OH, de même celle du benzène avec l'aniline, donne la bande NH_2 .

Aussi bien pour la Chimie Organique que pour la Chimie Minérale, et la Chimie Biologique, il devient possible de dresser des tableaux pour caractériser les différents groupements par des maximums d'absorption (ou de réflexion, principalement dans le cas de la Chimie Minérale). Ces tableaux offrent de grande facilités pour l'interprétation des spectres infrarouges; mais, on en a fait un usage abusif parce que l'on cherchait des procédés sensiblement automatiques pour interpréter les résultats expérimentaux.

Comme nous l'avons dit, notre domaine a connu, dans ces dernières années, un développement extrêmement rapide, et, si les méthodes améliorées dans la construction des spectrographes ont pu les faire sortir à un rythme accéléré, il a été impossible de former, dans le même laps de temps, des techniciens éprouvés, en nombre suffisant pour satisfaire à toutes les demandes. C'est ainsi que l'on a été conduit, pour l'interprétation des spectres, à des pratiques souvent antiscientifiques qui, par contre-coup, ont déjà freiné et freineraient encore le développement de notre technique, si l'on n'y mettait bon ordre. Les Chimistes savent parfaitement que les propriétés d'une molécule dépendent de son ensemble qu'il n'est pas, dès lors, permis, comme on le fait souvent, de découper la molécule en morceaux, et de considérer séparément chacun d'eux en se servant des tables de corrélation entre les groupements et les positions des bandes infrarouges. Celles-ci se trouvent, d'une manière plus ou moins stricte, *reliées à l'ensemble des groupements contenus dans la molécule*.

Ainsi, l'existence de « doubles » ou de « triples » liaisons, modifie la fréquence de

vibrations des groupements CH, CH_2 ou CH_3 , contenus dans une molécule: 2 900 à 3 000 cm^{-1} dans la série aliphatique, aux environs de 3 060 cm^{-1} dans la série aromatique, vers 3 300 cm^{-1} dans la série acétylénique. La figure 11 se rapporte au troisième harmonique. De plus, la présence d'une liaison éthylnique, ainsi que nous l'avons montré depuis longtemps, fait apparaître de nouvelles bandes, qui ne sont pas dues à des vibrations des atomes de carbone doublement liés (fig. 12). Les conjugaisons, entre deux doubles liaisons, produisent une diminution substantielle des nombres d'ondes. Par exemple, pour les cétones saturées aliphatiques, la position de la vibration de valence $\nu(\text{C}=\text{O})$ se place vers 1 705 — 1 720 cm^{-1} , alors qu'avec une cétone conjuguée $\alpha\beta$,



les nombres d'ondes varient entre 1 665 et 1 700 cm^{-1} . De même pour l'acétaldéhyde $\text{CH}_3\text{—COH}$, la fréquence de vibration de valence $\nu(\text{C}=\text{O})$ se trouve vers 1 720 cm^{-1} ; par suite de la conjugaison entre la double liaison $\text{C}=\text{O}$ et les « doubles » liaisons du noyau aromatique, pour le benzaldéhyde $\text{C}_6\text{H}_5\text{—COH}$ (et les autres aldéhydes aromatiques) la même fréquence s'abaisse vers 1 679 cm^{-1} . De même, les nombres d'ondes de la vibration de valence $\nu(\text{C}=\text{O})$ dans les cyclanones, varient avec le nombre des atomes du cycle. Par contre, l'introduction d'éléments électronégatifs, dans le voisinage immédiat d'un autre vibreur, élève souvent sa fréquence.

Ces quelques exemples, pris entre une infinité d'autres, montrent pertinemment que bien souvent la fixité des bandes d'absorption

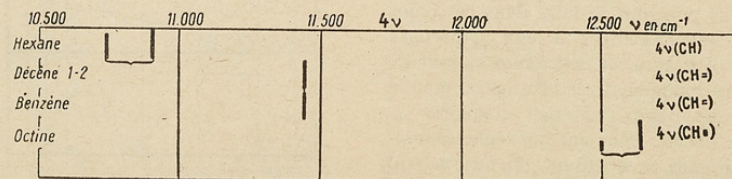


Fig. 11. — Perturbations apportées dans les vibrations de valence C—H par des « doubles » ou des « triples » liaisons (Troisième harmonique) (D'après R. Freymann).

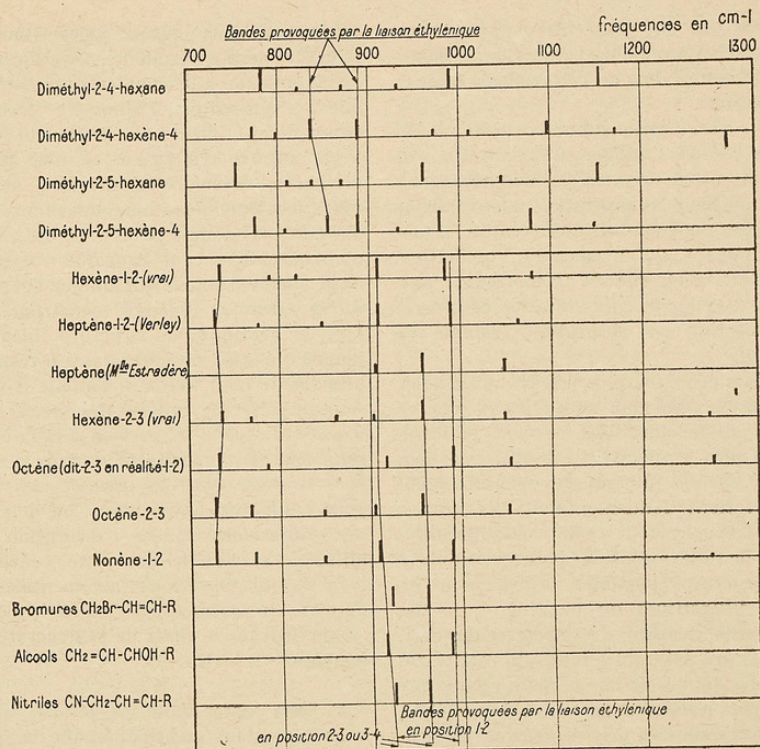


FIG. 12. — Bandes d'absorption provoquées par la présence d'une liaison éthylenique (en dehors des bandes caractéristiques de groupement C = C) (D'après P. Lambert et J. Lecomte).

infrarouges, correspondant à certaines vibrations déterminées, ne saurait constituer qu'une première et assez grossière approximation. La vibration de valence ν (OH), varie entre 3 700 et 1 650 cm^{-1} environ, la vibration de valence ν (C = O) entre 1 550 et 1 850 cm^{-1} au moins, etc.... De plus, l'intensité de ces bandes se modifie dans de telles proportions qu'elle ne permet pas toujours de les reconnaître.

Il existe, enfin, des bandes caractéristiques de certaines liaisons, qu'il n'est jamais possible de séparer du reste de la molécule. Ainsi, dans les chlorures de *n*-butyle, de *sec.* butyle, d'isobutyle et de *t.* butyle, la liaison C — Cl donne lieu à des nombres d'ondes assez variables d'une molécule à l'autre. La même liaison C — Cl, dans le chlorure de méthyle, le chlorure de méthylène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, correspond à des

bandes qui diffèrent, par le nombre et la position, suivant le composé considéré.

Nous ne saurions ainsi trop recommander la prudence dans l'interprétation des spectres infrarouges des composés organiques, en raison de leur grand nombre de bandes. Le fait que deux d'entre elles apparaissent à la même place du spectre, pour deux composés différents, ne prouve aucunement qu'elles proviennent des mêmes groupements fonctionnels. Elles peuvent parfaitement représenter, au contraire, la superposition d'effets très différents et de complexité variable.

e) Dans le précédent paragraphe, nous avons indiqué comment on pouvait essayer de reconnaître, dans une molécule, un groupement déterminé d'atomes. Nous nous proposons maintenant de montrer, sur quelques exemples, comment on peut choisir entre deux

structures possibles pour un composé. Nous nous attacherons d'abord à la Chimie Minérale, que nous avons un peu négligée dans ce qui précède.

Toutes les vibrations fondamentales (comme aussi les harmoniques et les vibrations de combinaison), ne donnent pas lieu nécessairement à une bande d'absorption ou de réflexion infrarouge. Pour aboutir à ce résultat, il faut nécessairement, qu'au cours de l'oscillation, le moment électrique de la molécule varie. Dans le cas contraire, la vibration considérée reste inactive en absorption (comme en réflexion).

En règle générale, plus il existe d'éléments de symétrie dans une molécule, et plus on rencontrera de vibrations inactives en infrarouge et plus le spectre d'absorption se simplifiera. Parfois, un simple dénombrement des vibrations fondamentales, qui correspondent effectivement à une bande d'absorption (ou de réflexion), suffit pour choisir entre deux structures possibles. Ainsi, pour les dérivés disubstitués du benzène, avec des substituants identiques, les spectres des dérivés para- présenteront environ la moitié des bandes des dérivés ortho- ou méta-, parce que les premiers possèdent un centre de symétrie, qui ne se trouve pas dans les autres. Le benzène lui-même, ou ses dérivés hexasubstitués, par suite de leur axe sénaire, ne possèdent que très peu de bandes d'absorption.

Mais, on acquiert une plus grande certitude en comparant les spectres infrarouges avec les spectres de diffusion (effet Raman). Les règles de sélection se présentent, on le sait, différentes de celles des spectres infrarouges, si bien qu'une vibration peut être inactive en infrarouge et active en diffusion, ou inversement. La constatation du nombre des concordances, entre les deux phénomènes, constitue un guide assez sûr pour le choix entre diverses structures moléculaires.

Nous prendrons l'exemple classique des ions XO_3 . Dans les carbonates métalliques, on observe deux bandes infrarouges fondamentales correspondant à deux raies Raman et une raie Raman et une bande infrarouge qui ne possèdent pas de contre-partie dans l'autre phénomène. On en conclut que l'ion CO_3 est plan avec un axe ternaire perpendiculaire au plan de la molécule. Au contraire, dans les chlorates, bromates et iodates métalliques, quatre vibrations fondamentales se

retrouvant dans quatre raies Raman, la structure sera pyramidale. Avec l'anhydride carbonique, on a le choix entre une structure linéaire symétrique, l'atome de carbone se trouvant au milieu de la droite qui joint les deux atomes d'oxygène, et une structure angulaire. Avec cette dernière, les trois vibrations fondamentales doivent se retrouver à la fois en absorption et en diffusion. Or, on n'observe aucune concordance entre ces deux phénomènes, ce qui indique l'exactitude de la structure linéaire symétrique. Dans l'oxyde azotique, la structure linéaire n'a jamais été mise en doute, mais il restait une incertitude pour savoir si l'atome d'oxygène se trouvait, au milieu des deux atomes d'azote $\text{N} - \text{O} - \text{N}$, ou bien si ceux-ci apparaissaient dissymétriquement dans la formule $\text{N} - \text{N} - \text{O}$. Dans le premier cas, comme pour l'anhydride carbonique, on doit observer l'alternance entre l'absorption et la diffusion, et dans le deuxième, concordance pour les trois vibrations fondamentales. Cette dernière alternative correspond à l'expérience, ce qui légitime le choix de la structure dissymétrique $\text{N} - \text{N} - \text{O}$.

f) Sans entrer dans les détails, nous devons cependant mentionner que la spectrométrie infrarouge ne s'applique pas seulement à des corps purs, mais qu'elle constitue une méthode intéressante pour l'analyse qualitative ou quantitative des mélanges.

Lorsque plusieurs constituants, qui ne réagissent par les uns sur les autres, qui ne forment pas entre eux des associations moléculaires et qui ne contiennent pas eux-mêmes des associations moléculaires, se trouvent en mélange, le spectre résultant représente la superposition des spectres des constituants.

On essaie de caractériser chaque constituant par une ou plusieurs bandes d'absorption dites « bandes clefs », que l'on choisit de manière à ce qu'elles tombent dans une région où les autres constituants restent « transparents ». Le choix de la bande clef variera parfois, pour le même constituant, avec le problème à traiter — pour éviter la superposition des maximums qui caractérisent deux constituants. Tout le succès de la méthode vient, en premier lieu, de ce choix. Il faut, en outre, connaître l'absorption pour chacune des bandes-clefs choisies. On peut procéder de deux manières : mesure des coef-

ficients d'absorption maximums ou de l'absorption intégrée. Nous attirons l'attention sur l'inconvénient de recourir aux coefficients d'absorption maximums car on sait que la forme d'une bande ou d'une raie varie, suivant les conditions expérimentales, parfois dans une proportion considérable et d'une manière différente avec différentes bandes d'une même substance. En particulier, avec des fentes larges, les bandes ou les raies présentent un profil aplati, ce qui diminue le coefficient d'absorption maximum apparent.

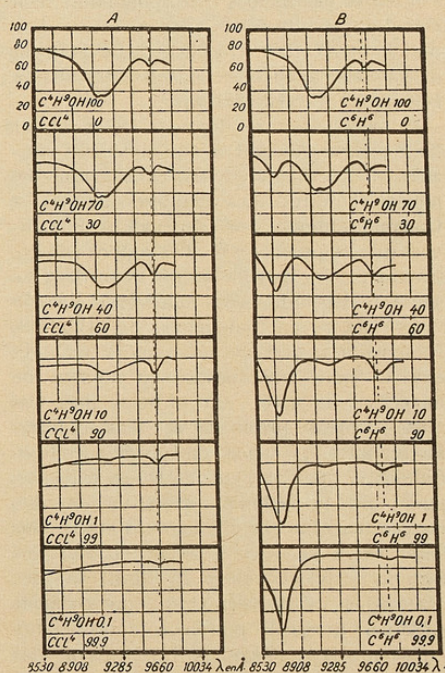
Aussi, recommande-t-on maintenant de remplacer la connaissance de ces données, assez variables, comme on vient de le voir, par l'intensité intégrée ou absolue de la raie ou de la bande qui, elle, reste constante quelle que soit la technique utilisée. Pour chacune des bandes clefs, on écrit que la densité optique mesurée représente la somme des densités optiques, relatives à chaque constituant. Celles-ci se déterminent au moyen des coefficients d'absorption (ou des intensités intégrées) mesurés et des concentrations, inconnues, de chaque constituant. On aboutit ainsi, pour un mélange de n constituants, à un système de n équations linéaires et homogènes.

Les résultats les plus spectaculaires de cette méthode ont été obtenus dans l'analyse des hydrocarbures en mélange, comme on les trouve par exemple dans les essences d'automobile et d'aviation. On peut ainsi doser, avec une précision de l'ordre de quelques unités p. 100, et souvent avec une exactitude bien plus grande, et une rapidité d'exécution dépassant celle de toutes les autres méthodes, des constituants dans un mélange d'environ une douzaine d'hydrocarbures. La technique infrarouge s'applique immédiatement à tous les mélanges de composés liquides ou à l'état de vapeur, et, aussi, quoique avec plus de difficultés, aux mélanges de corps solides (en poudre, par exemple) enrobés dans des lamelles de bromure de potassium.

g) La spectrométrie infrarouge possède à son actif deux résultats particulièrement remarquables pour l'étude des structures moléculaires : la mise en évidence de liaisons inter- et intramoléculaires et la découverte des isomères de rotation.

α) Lorsque des molécules identiques présentent entre elles des liaisons intermoléculaires, la fréquence de vibration du groupement, au moyen duquel s'effectuent ces liaisons, se trouve modifiée à la fois en position et en intensité. S'il s'agit de molécules différentes, les fréquences de vibration du groupement donneur, et du groupement accepteur, présentent des changements simultanés.

Vers 1931, à la Sorbonne, R. Freymann découvrit que la dilution progressive de l'alcool butylique, dans le tétrachlorure de carbone (ou le benzène) — solvants non polaires — conduisait bien à une diminution de l'intensité des bandes, attribuables à des liaisons carbone-hydrogène, mais corrélativement, à une augmentation de l'intensité des bandes provenant du vibreur OH (fig. 13). Ce comportement, en apparence singulier, s'explique fort bien, si l'on considère que la dilution progressive libère un nombre croissant de molécules, primitivement associées



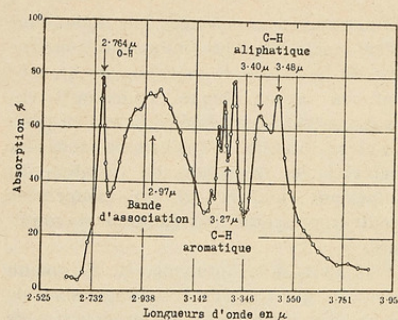


Fig. 14. — Absorption de l'alcool benzylique, dissous dans le tétrachlorure de carbone, mettant en évidence une bande étroite (monomère), une bande large (bande d'association) et différentes bandes concernant les vibrations C—H) (D'après J.-J. Fox et A.-E. Martin).

entre elles. Dès lors, les groupements OH, par l'intermédiaire desquels s'effectue cette association, deviennent de plus en plus capables de vibrer librement, ce qui augmente l'intensité des bandes correspondantes. Une élévation progressive de température produit le même effet. Un phénomène analogue se manifeste aussi avec d'autres groupements, tels que NH, NH₂, SH, etc....

On observera ainsi des bandes d'absorption larges, correspondant à des molécules associées et des bandes étroites, caractérisant les molécules libres. Ces dernières bandes se trouvent toujours à des fréquences plus élevées que les premières et elles restent fixes en position, alors que les autres dépendent du genre d'association (par dimères à une ou deux liaisons, par polymères, etc.) (fig. 14). L'intensité respective des bandes large et étroite donne une mesure du nombre de molécules associées. On obtient ainsi des renseignements précis sur ces liaisons intermoléculaires, qui jouent un très grand rôle en Chimie, et que l'on peut mettre en évidence, parce que la technique infrarouge étudiée, comme nous l'avons dit, les substances dans l'état exact où elles se trouvent. Certains facteurs agissent contre la formation des associations intermoléculaires : empêchement stérique, présence d'atomes désassociants (halogènes, par exemple). En utilisant des représentations graphiques, comme la droite de Kirwood-Bauer-Magat, on arrive à déceler des associations entre de nombreux composés, où l'on ne soupçonnerait pas leur existence : on

porte le déplacement relatif de la position d'une bande d'un même corps en fonction d'une expression simple de la constante diélectrique ou de l'indice de réfraction du solvant. Les points qui s'alignent sur la droite indiquée, correspondent à des solvants neutres, les points, qui se placent en dehors, indiquent la formation de complexes.

Les liaisons intramoléculaires se distinguent des précédentes en ce qu'elles donnent lieu à des bandes conservant les mêmes intensités et les mêmes positions, malgré une dilution ou une augmentation de température. Ainsi, l'aldéhyde salicylique donne lieu à une liaison intramoléculaire affectant les vibrations des groupements OH et CO. Il en est de même de l'acide ortho-méthoxy-benzoïque, mais celui-ci possède, en plus, la possibilité de former des liaisons intermoléculaires par l'association de deux molécules. On trouvera ainsi, dans le spectre trois bandes : une large (association intermoléculaire), et une étroite (molécules libres) dont les intensités respectives varient suivant les conditions expérimentales, et une (association intramoléculaire), qui reste sans changement (fig. 15).

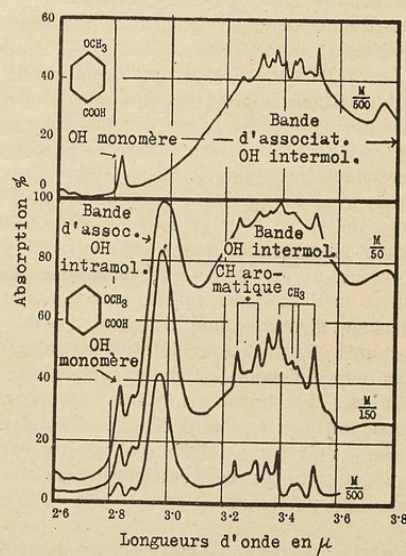


Fig. 15. — Absorption des acides para-méthoxybenzoïque et ortho-méthoxybenzoïque (solutions CCl₄) mettant en évidence des bandes caractéristiques du monomère, des associations intermoléculaires et de l'association intramoléculaire (D'après J. J. Fox et A. E. Martin).

β) *Isomérisation de rotation*. Jusqu'à une époque assez récente, la libre rotation autour de « simples » liaisons C — O, C — N — C — C, N — N, C — N, etc... restait un des dogmes fondamentaux de la Chimie Organique. La spectroscopie moléculaire (infrarouge et effet Raman), a pu montrer, au contraire, que cette rotation libre demeurait l'apanage de quelques cas isolés (diméthyl-acétylène, diméthyl-zinc, diméthyl-cadmium, par exemple) et qu'au contraire, il existait des positions privilégiées autour de ces « simples » liaisons. Le passage d'un isomère de rotation à un autre s'effectue par une rotation déterminée autour de l'axe de cette simple liaison. La figure 16 concerne les structures possibles pour le dichloro-1-2 éthane, dans l'hypothèse soit d'une configuration éclipsée, soit d'une configuration en quinconce. (Dans l'un et l'autre cas, les deux structures gauches se montrent équivalentes.)

Dès 1935, nous avons montré que la considération d'une seule forme moléculaire demeurait incapable d'expliquer l'existence des nombreuses bandes d'absorption (ou des raies de diffusion) du dichloro-1-2 éthane, et qu'il fallait admettre la présence de deux formes distinctes. Celles-ci étant séparées par une barrière de potentiel trop basse pour que l'on puisse les isoler, leurs proportions respectives varient suivant les conditions de température et de dilution. Ces deux structures doivent appartenir toutes les deux à la forme en quinconce ou toutes les deux à la forme éclipsée. On a montré que cette première alternative se trouve seule acceptable, étant donné l'existence d'un centre de symétrie dans une des

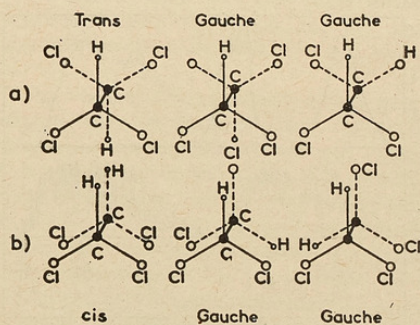


Fig. 16. — Diverses formes moléculaires du dichloro 1-2 éthane : en quinconce (a), forme éclipsée (b), mettant en évidence l'isomérisation de rotation. (D'après G. Herzberg).

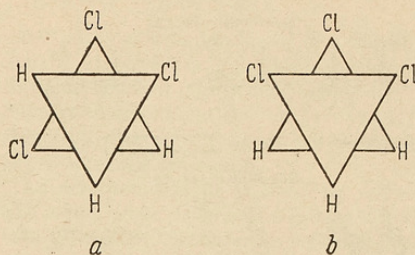


Fig. 17. — Formes moléculaires du trichloro-1-1-2 éthane. La configuration a est plus stable que la configuration b.

formes de la molécule, qui subsiste seule à l'état cristallin et correspond à l'alternance entre les spectres infrarouges et les spectres Raman.

Au cours d'études ultérieures, nous avons montré, en accord avec d'autres auteurs, que les nombreuses bandes d'absorption présentées par des composés organiques très divers, ne pouvaient s'interpréter également qu'en admettant l'existence d'isomères de rotation (deux ou trois au maximum). Certaines structures possibles se présentent comme plus stables les unes que les autres (par exemple avec le trichloro-1-1-2 éthane, le trichloro-1-1-1 éthane ne donnant lieu qu'à un seul isomère) (fig. 17).

Un cas particulièrement intéressant concerne les dérivés du cyclohexane. M. Larnaudie, à la Sorbonne, a montré que, pour les dérivés monosubstitués, la substitution pouvait avoir lieu parallèlement à l'axe ternaire (position ε), ou perpendiculairement à lui (position ζ) avec les notations de Hassel. Pour les dérivés disubstitués, au lieu des isomères *cis* et *trans*, que l'on avait l'habitude de considérer, il existe au contraire trois possibilités de substituer en εε, ζζ, εζ (fig. 18). Récemment, on a indiqué dans des Mémoires étrangers, qu'il avait été possible d'isoler certains des isomères prévus par la Théorie. Elle suppose actuellement que le cyclohexane possède une structure « en chaise » ; mais il est également possible de prévoir un cycle « en bateau » pour certains dérivés et pour le cyclohexane lui-même à température élevée. On peut d'ailleurs passer, pour les dérivés monosubstitués du cyclohexane, de l'isomère ε à l'isomère ζ en passant soit par un cycle plan, soit par un cycle « en bateau ».

Nous devons cependant indiquer que certaines isomérisations, que l'on a proposées pour

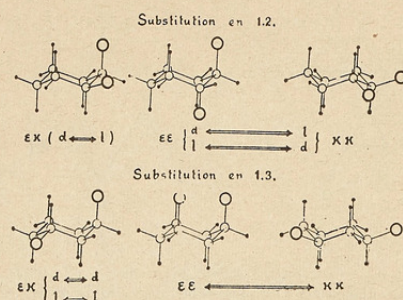


Fig. 18. — Formes moléculaires différentes de dérivés disubstitués du cyclohexane, en supposant pour ce dernier une structure « en chaise » (D'après M. Larnaudie).

interpréter divers résultats expérimentaux, ne doivent être acceptées qu'avec prudence. Ainsi, pour expliquer l'apparition de deux bandes attribuées à la vibration OH (fondamental ou harmoniques) dans des phénols ortho-substitués, on a pensé que l'atome d'hydrogène pouvait se trouver en *cis*- et en *trans*-par rapport au substituant. Pour l'ortho-chlorophénol, dans la région du premier harmonique, 2ν (OH), la bande à $7\,050\text{ cm}^{-1}$ représenterait la position *trans*, et la bande à $6\,910\text{ cm}^{-1}$ la position *cis*. Pauling a calculé qu'il devrait y avoir 91 p. 100 de *cis* et 9 p. 100 de *trans*. Ces résultats ont été constatés par d'autres auteurs, qui pensent que la dernière bande est due à une impureté. Néanmoins, avec d'autres substances, cette isométrie *cis-trans* pourrait être réelle.

h) La spectrométrie infrarouge permet de pénétrer, d'une façon encore beaucoup plus intime que précédemment, la structure moléculaire, en déterminant les distances entre atomes. Celles-ci se chiffrent au moyen d'une unité de longueur qui est le dix-millionième de millimètre (unité Ångström), et ils s'obtiennent par des mesures, sur les enregistrements, avec une précision seulement de quelques dixièmes de millimètres.

Nous avons jusqu'ici considéré les vibrations des molécules comme donnant naissance à des bandes d'absorption. Mais à l'état de gaz ou de vapeurs, les molécules peuvent aussi exécuter des rotations. S'il s'agit de rotations pures, le spectre d'absorption correspondant se place vers de grandes longueurs d'onde, par exemple au-delà de $50\text{ }\mu$: nous ne décrivons pas ici ces résultats, car ils possèdent

une portée plus théorique que pratique. Par contre, si la dispersion du spectrographe se montre suffisante, on peut mettre en évidence, dans les bandes d'absorption, situées par exemple entre le visible et une vingtaine de microns de longueur d'onde, une structure fine, qui est due à des vibrations et à des rotations simultanées.

Dans un exemple classique (fig. 19), la bande fondamentale de ClH apparaît comme simple, double ou décomposée en de nombreuses raies, suivant la dispersion utilisée (cartons 1 à 6). Dans la meilleure technique (6), chaque raie se compose elle-même d'un doublet représentant les deux isotopes Cl^{35} et Cl^{37} . L'intensité relative des composantes du doublet correspondant à l'abondance des isotopes. L'écartement entre deux raies successives se rattache, par des relations assez simples, au moment d'inertie de la molécule de ClH, tournant autour d'un axe passant par son centre de gravité et perpendiculaire à la ligne qui joint les atomes de chlore et d'hydrogène. Le nombre ainsi mesuré est extrêmement petit, puisqu'il possède son premier chiffre significatif au 40^e rang après la virgule, : $2,594 \cdot 10^{-40}\text{ g. cm}^2$. On l'obtient cependant immédiatement, en mesurant assez grossièrement les spectrogrammes. On en déduit la distance entre Cl et H comme égale à $1,265 \cdot 10^{-8}\text{ cm}$, nombre en accord avec ceux que fournissaient d'autres méthodes.

Dans le spectre de l'ammoniac, on mesure deux espèces de bandes correspondant à une structure fine différente, suivant que la rotation a lieu autour d'un axe perpendiculaire à l'axe ternaire de la molécule ou autour de

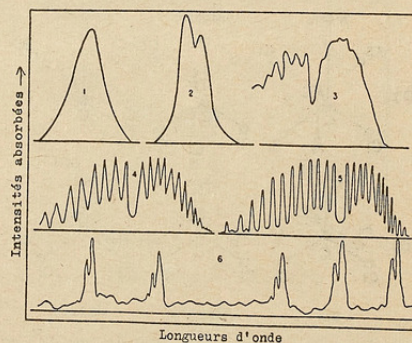


Fig. 19. — Développement des études sur la bande fondamentale de ClH avec une dispersion croissante (D'après H. M. Randall).

ce dernier (en supposant la structure de la molécule comme représentée par une pyramide fermée par les trois atomes d'hydrogène à la base, et par l'atome d'azote au sommet). Il y aura, puisque l'ellipsoïde des moments d'inertie est de révolution, deux moments d'inertie principaux : 4,497 et $2,782 \cdot 10^{-40}$ g. cm^2 , qui s'obtiennent par la résolution élémentaire de deux équations du premier degré en fonction de l'écartement mesuré entre les raies de rotation des deux lignes de bandes. On en déduit facilement les dimensions de la molécule d'ammoniac : distance entre l'atome d'azote et les trois atomes d'hydrogène : $1,645 \cdot 10^{-8}$ cm., hauteur de la pyramide : $0,35 \cdot 10^{-8}$ cm. Il s'agit donc d'une figure assez aplatie. Nous insisterons encore sur le fait que la précision des mesures sur le spectre ne dépasse pas celle que l'on obtient avec un double décimètre.

Une application spectaculaire récente consiste à déterminer, par spectroscopie, la vitesse de la lumière. L'écartement des raies de rotation, dans une bande de rotation-vibration d'un gaz, se relie très simplement à une constante B_0 , qui est valable pour l'état vibrationnel le plus bas. On mesure B_0 dans le spectre infrarouge en cm^{-1} , et dans les microondes en Mc-sec. Le rapport des deux valeurs représente la valeur c de la vitesse de la lumière. Des déterminations soignées, sur une bande de HCN, puis de CO, ont conduit à $c = 299\,792$ km/sec.; avec une erreur possible de ± 2 km/sec. Plus récem-

ment, une autre bande de HCN a fourni le nombre $c = 299\,793 \pm 1,8$ km/sec. La concordance apparaît ainsi remarquable entre les différentes déterminations, et aussi avec les valeurs mesurées directement par des méthodes entièrement différentes.

La détermination de la structure fine des gaz et des vapeurs présente encore l'avantage de pouvoir confirmer les interprétations du spectre au moyen des vibrations moléculaires. En effet, l'aspect des bandes résolues en structure fine varie considérablement suivant le mode de vibration, c'est-à-dire, en d'autres termes, suivant la direction dans laquelle vibre le moment électrique. Pour des dérivés halogénés du méthane, chlorure ou bromure de méthyle, par exemple, la structure fine, même obtenue avec une dispersion relativement faible (avec les meilleurs spectrographes modernes, chacune des raies donnerait naissance à un certain nombre de composantes), permet de voir immédiatement lorsque le moment électrique vibre parallèlement ou perpendiculairement à l'axe ternaire de la molécule. De même, dans les composés de forme XH_4 , X représentant C, Ge, Si, etc., avec une structure tétraédrique régulière, l'atome X étant au centre d'un tétraèdre régulier formé par les atomes d'hydrogène, l'aspect des bandes varie considérablement, suivant qu'il s'agit d'une vibration fondamentale de valence ou d'une vibration fondamentale de déformation, toutes deux étant d'ailleurs triplement dégénérées.

IV. — COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE ET PAR D'AUTRES MÉTHODES PHYSIQUES OU PHYSICO-CHIMIQUES POUR L'ÉTABLISSEMENT DE STRUCTURES MOLÉCULAIRES.

Nous venons d'inquer, dans ce qui précède, quelques-uns des intéressants résultats obtenus par Spectrométrie infrarouge. Nous ne voudrions aucunement que l'on puisse penser que nous excluons le recours à d'autres méthodes d'investigation et nous nous proposons de procéder maintenant, à quelques rapides comparaisons sur les résultats que l'on obtient dans les différents cas.

L'étude des *spectres de diffusion* (effet Raman) représente un des compléments les plus remarquables et les plus utiles de la Spectrométrie infrarouge. Nous avons déjà indiqué que les règles de sélection, pour l'apparition

des bandes infrarouges ou des raies de diffusion, se présentaient comme différentes. On ne saurait donc trop conseiller d'utiliser conjointement les deux techniques. Malheureusement, l'effet Raman rencontre de graves difficultés, avec les composés colorés ou fluorescents, ou avec les composés en poudre, ces circonstances ayant considérablement freiné son application, alors que l'infrarouge, comme nous l'avons noté, se trouve immédiatement applicable dans les cas indiqués.

Les *rayons X* fournissent de remarquables et d'irremplaçables données sur les distances interatomiques et sur les positions des atomes

dans un réseau cristallin, que l'on n'obtient pas aussi directement avec l'infrarouge, et, dans tous les cas, avec beaucoup plus de difficultés. Mais les rayons X n'indiquent, dans aucun cas, quelles sont les liaisons entre atomes, et fournissent seulement, par les distances interatomiques, des présomptions sur la possibilité de ces liaisons. Ainsi, pour nous borner à deux exemples, dans la phénacite, l'infrarouge opérant par réflexion, met facilement en évidence des groupements BeO_4 , et SiO_4 . Avec le minéral LiWO_4 , on peut concevoir des liaisons donnant lieu à LiO_4 ou WO_4 ; notre technique montre qu'il s'agit sûrement de cette dernière hypothèse. De plus, toutes les fois où l'on a affaire à des atomes légers, la diffraction par les rayons X conduit à des taches d'intensité faible ou non mesurable. C'est ainsi que, pour la localisation des atomes d'hydrogène, les rayons X ne sont pas à conseiller, alors que l'infrarouge fournit d'excellents arguments, en particulier dans le cas extrêmement important et fréquent de la position des molécules d'eau.

La spectrographie de masse constitue un moyen d'investigation très puissant, comme on le sait, pour la mise en évidence des poids des différents radicaux. Dans l'analyse des hydrocarbures en mélange, elle se montre pratiquement imbattable, tant qu'il s'agit de composés légers (par exemple, jusqu'à C_4 ou probablement, C_6). Mais pour des hydrocarbures lourds, les interprétations risquent de devenir pénibles. Le recours à l'infrarouge prend alors toute sa valeur; il permet, en plus, de résoudre des problèmes d'isomérisie ou de stéréoisomérisie, pour lesquels la spectrographie de masse se montre incompétente (distinction, par exemple, des butènes 2-3 *cis* et *trans*). Le coût d'un spectrographe infrarouge reste beaucoup moins élevé que celui

d'un spectrographe de masse, et le maniement du premier apparaît bien plus simple que celui du second, si bien que les contrôles dans l'industrie du pétrole, recourent très volontiers à notre technique.

La diffraction des électrons s'enorgueillit de succès nombreux, mais seulement pour l'état de vapeur, ce qui constitue un sérieux handicap, alors que l'infrarouge s'applique, ainsi que nous l'avons dit, à tous les états de la matière.

L'absorption dans l'ultraviolet possède, pour les dérivés aromatiques, par exemple, une sensibilité extraordinaire qui dépasse de beaucoup celle que peuvent donner des mesures soignées en infrarouge. Mais, pour les composés saturés, ou bien ceux-ci se montrent complètement transparents dans l'ultraviolet (hydrocarbures, alcools, etc.), ou bien les bandes d'absorption se placent dans une région de courte longueur d'onde difficile d'accès (cétones, etc.).

Nous ne citerons que pour mémoire, la diffraction des neutrons qui comble la lacune des rayons X, en permettant, par exemple, de localiser les atomes d'hydrogène, et la résonance nucléaire magnétique qui représentent des techniques remarquables mais d'un emploi délicat, et qui n'ont pas été, jusqu'à présent, utilisées sur une échelle assez vaste pour donner toute l'aide que l'on serait en droit d'attendre d'elles.

Il faut en conclure que la difficulté des problèmes de structure moléculaire se présente comme si grande, surtout avec des molécules compliquées, que le recours à aucune des méthodes précédentes ne doit être exclu, en premier lieu à l'analyse chimique proprement dite. Dans cet éventail très ouvert de techniques, l'infrarouge joue un rôle important, ainsi que nous avons essayé de le montrer.

LES RÉCENTES APPLICATIONS DE LA CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE (1)

Par M. Georges CHAMPETIER,
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris,
Directeur honoraire du C.N.R.S.

La Chimie macromoléculaire a maintenant trente ans. Elle a suivi l'évolution normale de toutes les disciplines chimiques nouvelles. Il lui a fallu tout d'abord justifier son existence, former ses doctrines et acquérir ses techniques propres. Elle s'est ensuite consacrée à la préparation et à la description des propriétés de nombreux composés macromoléculaires. Elle a créé, au cours de ces deux dernières décennies, une diversité étonnante de molécules géantes dont les applications plastiques, élastiques et textiles ont largement bénéficié. Depuis dix ans, une nouvelle évolution se manifeste : la recherche des relations essentielles entre la structure des macromolécules et leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques.

Les progrès dans cette voie ont eu déjà des conséquences techniques importantes et laissent prévoir de futures applications d'un intérêt non moins grand.

Je rappellerai brièvement que la synthèse chimique sait réaliser deux grandes catégories de composés macromoléculaires par les *réactions de polymérisation et de polycondensation*. Le premier groupe, obtenu à partir de petites molécules dont certaines comportent au moins trois groupements fonctionnels, est formé par les composés à *réseau macromoléculaire tridimensionnel*. Les motifs monomères qui les constituent sont unis dans les

trois directions de l'espace par les solides liaisons covalentes existant au sein des molécules habituelles. Ces composés macromoléculaires sont plus ou moins durs, infusibles et insolubles, suivant la compacité de leur structure moléculaire. Ils ont donné naissance à des matières plastiques thermodurcissables comme les phénoplastes, les résines urée-formaldéhyde, les résines glycérophthaliqes. Leur nombre s'accroît constamment; mais je ne les cite que pour mémoire, car leur synthèse directe est demeurée classique. Je ne retiendrai, par la suite, que certains aspects particuliers de leur formation par les réactions de réticulation ou de pontage.

Le second groupe correspond aux *macromolécules dites linéaires*, formées par des enchaînements atomiques monodimensionnels obtenus à partir de petites molécules bifonctionnelles ou intervenant comme telles. Il comprend la plupart des dérivés polyvinyliques, des polyamides, des polyesters etc..., dont les utilisations comme matières thermoplastiques, comme fibres textiles et comme élastomères ont suscité des réalisations industrielles d'une ampleur considérable ressortissant à la grande industrie chimique organique. C'est dans ce domaine que les progrès ont été les plus impressionnants au cours de ces dernières années.

(1) Conférence faite le 17 décembre 1959 à la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale.

COHÉSION ET INTERACTIONS MACROMOLÉCULAIRES.

Dans l'état solide, la cohésion des corps formés de petites molécules est due aux interactions qui s'exercent entre celles-ci à la faveur de leurs groupements fonctionnels. Un premier type d'interactions, désignées d'une manière générale par le nom d'interactions Van der Waals, est dû, soit à l'existence d'un moment électrique permanent dans les molécules — elles portent alors plus précisément le nom d'interactions polaires —, soit à un effet d'induction dû aux molécules voisines provoquant l'apparition d'un moment électrique temporaire à un instant donné, soit encore à l'existence de moments électriques instantanés dus à la configuration dissymétrique des charges positives et négatives au sein d'une molécule. Ces deux derniers modes d'interactions interviennent notamment dans les molécules non polaires comme les hydrocarbures.

Un autre type d'interactions porte le nom d'*interactions hydrogène*. D'origine électrostatique, elles s'établissent entre les molécules portant d'une part des atomes d'hydrogène mobiles et d'autre part des atomes à doublets électroniques libres tels que les atomes de fluor ou d'oxygène. Elles interviennent entre les molécules renfermant notamment des fonctions alcool ou amide.

Ces différents types d'interactions sont aussi à l'origine de la cohésion moléculaire des composés formés de macromolécules linéaires. Leur énergie de dissociation s'échelonne entre 500 calories pour 5 Å de longueur de chaîne, pour les interactions Van der Waals, à 7 000-8 000 calories pour les interactions hydrogène, tandis qu'au sein des macromolécules se retrouvent les liaisons covalentes habituelles dont l'énergie de dissociation est de l'ordre de 80 000 calories.

Toutefois, la multiplication de ces interactions le long de molécules géantes, dont les dimensions atteignent plusieurs milliers, voire plusieurs dizaines de milliers d'angström, peut assurer à la substance, malgré leur faiblesse individuelle, une très grande cohésion moléculaire. De nombreux composés macromoléculaires linéaires ont des propriétés mécaniques remarquables, indispensables pour certaines applications techniques et correspon-

dant parfois à des charges de rupture de 50 à 100 kg par millimètre carré.

Certaines propriétés physicochimiques des substances macromoléculaires, comme la température de fusion, la température de transition, la solubilité, sont aussi liées à la cohésion moléculaire. Elles dépendent donc également de la nature des groupements fonctionnels portés par les macromolécules et de la manière dont les interactions peuvent s'établir dans la matière à l'état solide. A ce dernier point de vue, les possibilités d'arrangement plus ou moins régulier des chaînes macromoléculaires dans la substance ont une importance essentielle.

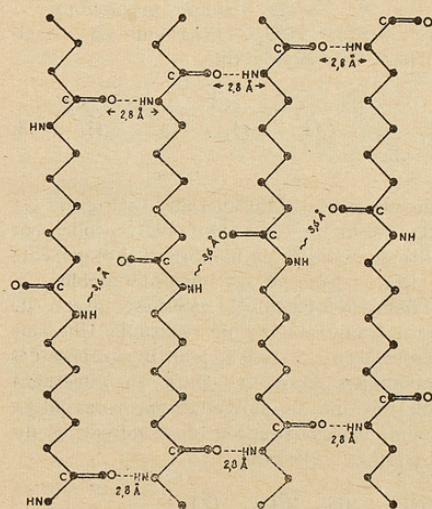
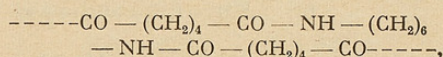
Il est maintenant bien établi que la cristallinité d'une substance macromoléculaire, mise en évidence par les effets de diffraction de rayons X, est due à la parallélisation plus ou moins parfaite des chaînes macromoléculaires voisines sur diverses parties de leur longueur. Une macromolécule participe ainsi à plusieurs domaines ordonnés successifs, séparés par des zones de désordre. Les domaines appelés communément cristallins et amorphes se relient donc continûment les uns aux autres. Il est bien certain que les interactions moléculaires doivent s'établir avec la plus grande efficacité, et assurer la cohésion maximale, dans les domaines cristallins. Aussi diverses opérations techniques, comme l'étirage à froid des fils textiles, ont-elles pour but de favoriser la parallélisation des macromolécules et d'améliorer, de ce fait, certaines qualités mécaniques comme la charge de rupture.

La cristallinité des composés macromoléculaires est sous la dépendance de plusieurs facteurs structuraux : la *symétrie moléculaire*, qui facilite l'ordonnement régulier, intervient en premier lieu; la *rigidité moléculaire*, qui gêne le repliement désordonné des macromolécules, est aussi un facteur important; l'*intensité des interactions latérales*, qui stabilisent la structure cristalline, est un troisième facteur. C'est en jouant de ces divers facteurs que la synthèse a pu réaliser des substances macromoléculaires nouvelles, utilisables comme matières textiles, plastiques ou élastiques.

INFLUENCE DE L'INTENSITÉ DES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES.

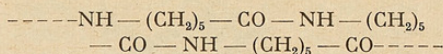
La création de fibres textiles synthétiques impose la synthèse de composés macromoléculaires ayant, entre autres qualités, une forte charge de rupture. Aussi est-il naturel que les chercheurs se soient d'abord orientés vers la réalisation de macromolécules linéaires développant latéralement les interactions les plus intenses possibles, c'est-à-dire des liaisons fortement polaires ou des liaisons hydrogène. Dans cette voie, les polyamides sont apparus immédiatement comme des substances de choix. Effectivement, trois d'entre eux ont donné des matières textiles remarquables : le *Nylon* américain, le *Perlon* allemand, et le *Rilsan* français.

Les polyamides sont obtenus, d'une manière générale, soit par polycondensation d'un diacide et d'une diamine : l'acide adipique et l'hexaméthylène diamine dans le cas du *Nylon* classique,

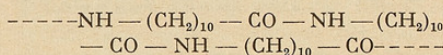


Polyamide $\text{H}[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]\text{OH}$
(nombre impair de CH_2).

soit par polycondensation, sur lui-même, d'un ω -aminoacide : l'acide ϵ -aminocaproïque (ou sa lactame) pour le *Perlon*,

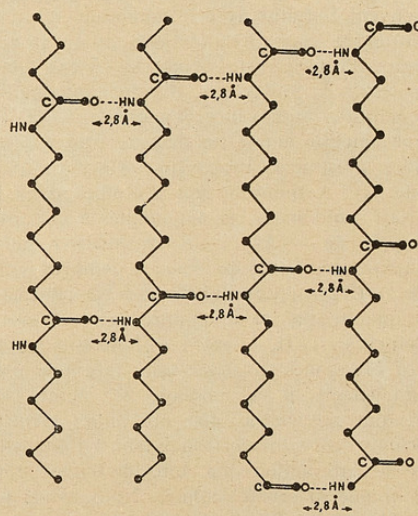


l'acide amino-11 undécanoïque pour le *Rilsan*



Les liaisons hydrogène responsables de la cohésion moléculaire s'établissent entre les groupes NH et CO des fonctions amide des macromolécules voisines. Leur intensité globale dépend de la répartition des fonctions amide, notamment de leur écartement, le long des chaînes polyamidiques.

Dans une série de recherches effectuées au laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'École supérieure de Physique et de Chimie,



Polyamide $\text{H}[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}]\text{OH}$
(nombre pair de CH_2).

Fig. 1.

Interactions hydrogène dans les polyamides.

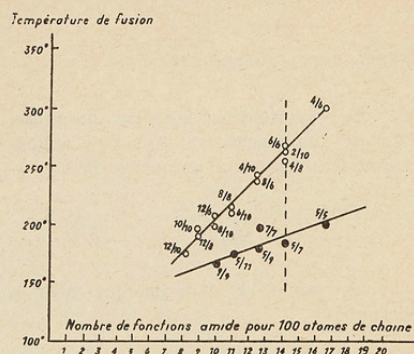


Fig. 2.

Températures de fusion des polyamides à nombres pairs (○) ou à nombres impairs (●) de CH_2 .

N. B. — La notation n/n' désigne un polyamide formé par polycondensation d'une diamine de n atomes de carbone ($n\text{CH}_2$) et d'un diacide à n' atomes à carbone ($n' - 2 \text{ CH}_2$).

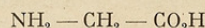
nous avons montré que si l'on a affaire à des polyamides dans lesquels les fonctions amide sont séparées par des nombres pairs de groupements $-\text{CH}_2-$, les interactions hydrogène peuvent s'établir avec le maximum d'intensité entre toutes les fonctions amide, la distance d'interaction prenant sa valeur minimale 2,8 Å. Par contre, dans les polyamides à nombres impairs de groupements $-\text{CH}_2-$, une fonction amide sur deux se trouve affaiblie, sa distance d'interaction s'élevant à 3,6 Å (fig. 1). A nombre égal d'atomes dans le motif monomère, les polyamides à nombres impairs de $-\text{CH}_2-$ ont une cohésion moléculaire plus faible que ceux à nombres pairs de $-\text{CH}_2-$. Les polyamides où alternent un nombre pair et un nombre impair de groupements $-\text{CH}_2-$ entre les fonctions amide ont une cohésion moléculaire intermédiaire. Finalement, il est possible de caractériser chaque polyamide par un *indice d'interactions hydrogène* correspondant à l'intensité de ces interactions par unité de longueur de la chaîne macromoléculaire. Nous avons pu établir que la cohésion moléculaire des polyamides linéaires, définie en première approximation par leur point de fusion, est une fonction linéaire de leur indice d'interactions hydrogène (fig. 2).

Pratiquement, lorsque les fonctions amide

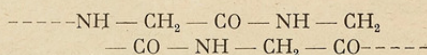
sont séparées par plus d'une quinzaine de groupements hydrocarbonés $-\text{CH}_2-$, les interactions hydrogène ne jouent plus un rôle important dans la cohésion moléculaire. La température de fusion de ces polyamides se fixe aux environs de 135°, comme s'il s'agissait d'une chaîne purement méthylénique, et comme cela s'observe pour les paraffines non ramifiées obtenues par les procédés de polymérisation de l'éthylène à basse pression.

Bien que le Nylon, le Perlon et le Rilsan soient d'excellents textiles, les recherches devaient s'orienter vers la synthèse de polyamides à très haute cohésion moléculaire dans lesquels les fonctions amide sont aussi rapprochées que possible.

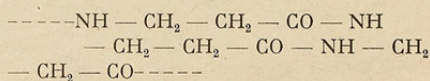
A ce point de vue, il semble que le produit de polycondensation du glycolle,



devrait donner les meilleurs résultats,

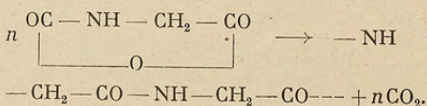


mais le polyamide obtenu par polycondensation de l'acide β -amino propionique $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$ lui est certainement très comparable,



car son indice d'interactions hydrogène est très voisin de celui du polyglycolle, par suite de la parité du nombre de groupements $-\text{CH}_2-$ séparant les fonctions amide.

Malheureusement, la synthèse directe de ces polyamides n'est pas réalisable. Une voie détournée a été trouvée pour la synthèse des polyamides d' α -aminoacides en effectuant une réaction de polyaddition, consécutive à une décarboxylation de l'anhydride du N-carboxy glycolle.

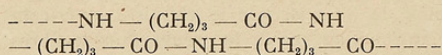


Cette réaction, et des réactions analogues, sont actuellement étudiées par plusieurs

laboratoires. Elles retiennent fortement l'attention des milieux industriels. Signalons accessoirement que cette réaction est applicable aux anhydrides d'autres N-carboxyaminosides; elle conduit alors à des chaînes polyamidiques substituées dont la structure est comparable à celle des chaînes polypeptidiques des substances protéiques.

La synthèse du polyamide dérivant de l'acide β -aminopropionique a été aussi effectuée indirectement, en polymérisant l'acrylamide $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - \text{NH}_2$ en milieu fortement basique et en présence d'inhibiteurs, tels que l'hydroquinone, empêchant la polymérisation du type vinylique classique. Dans ces conditions, la réaction s'effectue avec transposition d'un atome d'hydrogène et conduit au *polypropionamide*. Toutefois, les degrés de polymérisation obtenus sont encore faibles et ne donnent pas une cohésion moléculaire suffisante pour les emplois textile.

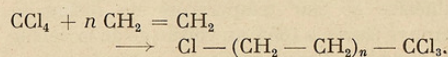
La synthèse des polyamides dérivant de l'acide γ -aminobutyrique s'est heurtée aussi, pendant longtemps, à des difficultés, car le chauffage de cet aminoacide ne donne pas le *polybutanamide*.



mais la lactame formée par la cyclisation de l'aminoacide : la γ -pyrrolidone. Des recherches récentes, effectuées notamment dans notre laboratoire, ont permis d'ouvrir le cycle de la γ -pyrrolidone et, par polymérisation consécutive, de réaliser la synthèse du polybutanamide dont les propriétés textiles paraissent intéressantes. Nous avons réussi

la même synthèse en préparant tout d'abord le dimère de l'acide γ -aminobutyrique $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CO} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CO}_2\text{H}$, puis en provoquant sa polycondensation, qui s'effectue alors normalement.

Dans le domaine des polyamides, d'autres résultats intéressants, générateurs d'applications, ont été obtenus par les réactions de *télomérisation* de l'éthylène. La polymérisation de l'éthylène, effectuée à haute ou à basse pression, conduit à des paraffines synthétiques de degré de polymérisation élevé; mais si elle est réalisée sous l'action de catalyseurs générateurs de radicaux libres, en présence d'un agent de transfert d'activation, comme le tétrachlorure de carbone, on obtient des produits à très faibles degrés de polymérisation ayant fixé en bouts de chaîne les fragments de l'agent de transfert



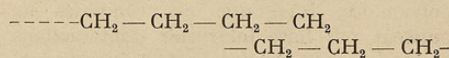
Le nombre de molécules d'éthylène enchaînées est de 2, 3, 4 ou 5. L'hydrolyse du groupement $-\text{CCl}_3$ par l'acide sulfurique donne ensuite un groupe acide carboxylique, tandis que l'action de l'ammoniac permet de remplacer le chlore terminal par une fonction amine. On obtient ainsi des aminoacides à nombres pairs de groupements $-\text{CH}_2-$ dont la polycondensation fournit des polyamides textiles déjà connus tels que le *Rilsan* ($n = 5$), mais aussi de nouvelles fibres textiles comme l'*Enant* ($n = 3$) préparé en U.R.S.S., et le *Pelargon* russe ou l'*Azelon* japonais ($n = 4$).

INFLUENCE DE LA SYMÉTRIE ET DE LA RIGIDITÉ MACROMOLÉCULAIRES.

Une grande symétrie moléculaire facilite l'ordonnement régulier compact des macromolécules dans les domaines cristallins, mais encore faut-il que l'agitation thermique, par le jeu des libres rotations autour des liaisons interatomiques, ne permette pas aux chaînes macromoléculaires de se déformer et de perdre leur régularité d'arrangement, ce qui implique une certaine rigidité moléculaire.

L'influence de la symétrie moléculaire se manifeste nettement dans le cas des polyméthylènes obtenus par polymérisation de

l'éthylène. Il est facile de prévoir que le point de fusion de paraffines synthétiques à chaîne normale devrait atteindre 140° lorsque leur degré de polymérisation dépasse 1 000

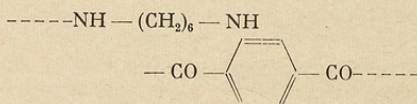


En fait, les polyméthylènes synthétiques obtenus par polymérisation de l'éthylène à haute température (150 à 250°), sous forte pression ($1\,000$ à $1\,500$ atm.), en présence d'une trace d'oxygène agissant comme cata-

lyseur donnent des produits ne fondant qu'à 110-115°. Bien que ces matières thermoplastiques aient trouvé de nombreuses applications en se substituant notamment au verre, à la faïence, au fer galvanisé ou émaillé pour de nombreux emplois ménagers, leur bas point de fusion leur interdit certaines utilisations comme la fabrication d'objets stérilisables. L'abaissement du point de fusion est la conséquence de la dissymétrie moléculaire due à l'existence de nombreuses ramifications sur les chaînes polyméthyléniques.

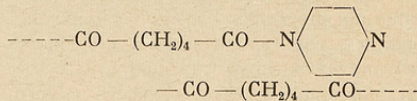
Récemment, la découverte par Ziegler de nouveaux catalyseurs à base de triéthylaluminium et de trichlorure de titane a permis de réaliser la polymérisation de l'éthylène à température inférieure à 100° et sous des pressions ne dépassant pas 1 atmosphère. Dans ces conditions, les macromolécules paraffiniques ont une structure strictement linéaire et leur température de fusion se trouve élevée à 135°, au voisinage de la valeur théorique. Ces nouveaux polyméthylènes *basse pression* peuvent être aussi obtenus par catalyse sur des oxydes métalliques : oxydes de chrome ou de molybdène déposés sur support d'alumine à des pressions inférieures à 100 atm. et à des températures comprises entre 100 et 250°; ils ont trouvé récemment de très intéressantes applications.

L'influence de la rigidité moléculaire est nettement mise en évidence par l'introduction dans les macromolécules linéaires de cycles aromatiques parasubstitués. La substitution de l'acide téréphtalique à l'acide adipique dans le Nylon relève la température de fusion de 265° à plus de 350°.

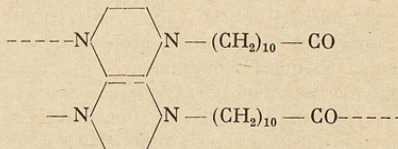


Nous avons observé au laboratoire un effet analogue en employant la pipérazine comme diamine dans la préparation des polyamides. Bien que ces composés ne puissent pas faire intervenir d'interactions hydrogène, leur rigidité moléculaire assure le maintien de l'arrangement régulier des macromolécules après étirage. Les interactions Van der Waals sont alors suffisantes pour donner à la substance une cohésion moléculaire importante. C'est ainsi que nous avons

préparé un polyamide fondant à 185° à partir de l'acide adipique et de la pipérazine



et un polypipérazine undécanamide dont la température de fusion est 192°



En combinant la symétrie et la rigidité moléculaires, il est possible d'obtenir des substances macromoléculaires dont la température de fusion est élevée et les propriétés mécaniques excellentes, malgré l'absence de fortes interactions entre macromolécules. Un exemple typique est celui des polyesters.

Ces substances avaient été étudiées, il y a près de 30 ans, par le chimiste américain Carothers en vue de la préparation de fibres textiles. Mais les produits de polycondensation des diacides et des glycols aliphatiques, ou des ω -acides-alcools, sont des produits à bas point de fusion, généralement inférieur à 100°, et trop sensibles aux agents hydrolytiques pour convenir à de tels emplois. La cause doit en être recherchée dans la grande flexibilité des chaînes des polyesters aliphatiques, supérieure même à celle des polyméthylènes, ce qui réduit leur cristallinité et abaisse leur cohésion moléculaire.

Les polyesters des glycols et de l'acide orthophtalique ne conviennent pas, non plus, aux applications techniques. Leur dissymétrie moléculaire ne permet pas leur cristallisation; les polyesters linéaires orthophtaliques sont des produits sirupeux sans intérêt. Par contre, l'acide téréphtalique, dans lequel les deux fonctions carboxyles sont disposées symétriquement sur le noyau aromatique, donne, avec le glycol, un polyester de qualités exceptionnelles dont les emplois textiles se sont rapidement développés depuis la guerre (*Terylène*, *Dacron*, *Tergal*). Les macromolécules très régulières et très symétriques peuvent être facilement orientées par un étirage effec.

tué après le filage de la matière à l'état fondu. On obtient ainsi un fil très cristallin, fondant aux environs de 250°, dont la résistance mécanique atteint 60 kg par millimètre carré. Bien qu'il s'agisse d'un polyester, ce produit absorbe peu d'humidité (0,4 p. 100 dans une atmosphère à 65 p. 100 d'humidité relative), il est insensible à l'eau et aux agents hydrolysants, ce qui doit être attribué à sa grande cristallinité (fig. 3).

Il est à noter que le polyisophtalate de glycol, où les fonctions esters se situent en méta sur le noyau aromatique, possède aussi une macromolécule symétrique; mais son élément de symétrie est deux fois plus long que celui du téréphtalate, les noyaux aromatiques étant déportés alternativement de part et d'autre de la chaîne. De ce fait, le polyisophtalate de glycol est une matière amorphe, qui cristallise mal par étirage et qui fond vers 105°.

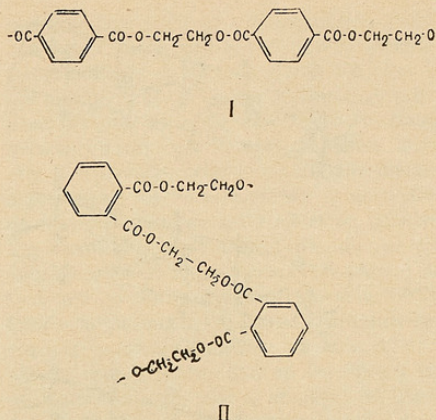


Fig. 3.

Polytéréphtalate de glycol (I) et polyorthophtalate de glycol (II).

LA CATALYSE STÉRÉOSPÉCIFIQUE.

Les réactions de polymérisation des monomères renfermant des doubles liaisons éthyléniques, tels que les dérivés vinyliques ou les composés diéniques, ont fourni un nombre élevé de produits techniques particulièrement intéressants. Ces réactions s'effectuent sous l'influence de catalyseurs variés : peroxydes minéraux ou organiques, catalyseurs du type Friedel-Crafts, systèmes redox, organométalliques, etc.... Mais, le plus souvent, leur évolution est assez complexe et difficilement contrôlable. Les chaînes macromoléculaires obtenues présentent des irrégularités diverses : enchaînements des monomères « tête à tête » et « queue à queue », à côté des enchaînements normaux « tête à queue », ramifications plus ou moins importantes, formation de liaisons transversales entre les chaînes voisines. Tous ces accidents structuraux concourent pour diminuer la cristallinité des polymères et altérer leurs propriétés mécaniques. Le rôle des ramifications a déjà été signalé à propos des polyéthylènes obtenus à haute pression.

Le chimiste italien Natta a reconnu, il y a quelques années, une autre cause d'irrégularité structurale qui peut jouer un rôle très important. Si l'on imagine une chaîne polyvinylique développée suivant le plan contenant les atomes de carbone du squelette macro-

moléculaire, on remarque que les substituants latéraux R peuvent se disposer de part et d'autre de ce plan. Avec les catalyseurs habituels, cette disposition est régie par le hasard. Le polymère vinylique a donc une configuration irrégulière, appelée *atactique*, qui gêne considérablement la cristallisation, surtout s'il s'agit d'un polymère purement hydrocarboné développant de faibles interactions latérales. C'est ce qui se produit dans la polymérisation du propylène sous l'influence des peroxydes.

Mais on peut concevoir deux dispositions régulières des substituants latéraux correspondant : l'une à une distribution alternée de part et d'autre du plan de la chaîne, c'est la configuration *syndiotactique*, l'autre à une disposition d'un seul côté du plan, dite *isotactique*. Cette dernière est obtenue dans la polymérisation du propylène par certains organométalliques tels que le triéthylaluminium en combinaison complexe avec du trichlorure de titane (fig. 4).

Les dispositions syndiotactiques et isotactiques fournissent des macromolécules de très grande régularité stéréochimique qui peuvent notamment s'enrouler en hélices et s'ordonner en un réseau de très grande cristallinité. Les interactions latérales, quoi-

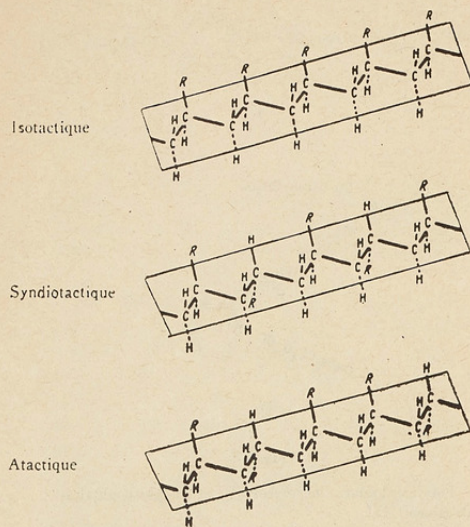


Fig. 4.

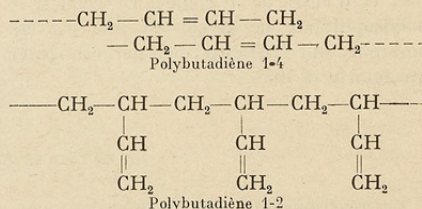
Polymères stéréoisomères (chaines étalées sur un plan).

que faibles, peuvent alors s'établir avec le maximum d'efficacité et assurer une forte cohésion moléculaire, si le degré de polymérisation est suffisamment grand.

Le polypropylène isotactique est un solide fondant à 170-175°; il peut être étiré en fil à l'état fondu. Il donne une fibre dont la charge de rupture peut dépasser 90 kg par millimètre carré; tandis que le polypropylène atactique est une substance molle sans application technique. Le polypropylène iso-

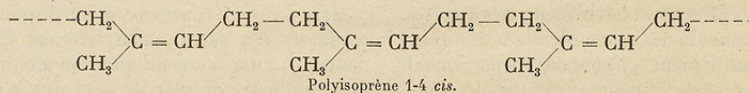
tactique, ont déjà donné une matière plastique intéressante, le Moplen. Sous peu, la fibre textile fera son apparition sur le marché. Ce sera la matière textile la moins dense connue, puisque sa masse spécifique est seulement de 0,94.

La catalyse stéréospécifique à l'aide d'organométalliques a été appliquée à de nombreuses substances : dérivés vinyliques ou diènes. Le polystyrène isotactique fond à près de 240°, il paraît devoir trouver des débouchés techniques intéressants. Les catalyseurs stéréospécifiques permettent de réaliser la polymérisation isotactique ou syndiotactique du butadiène en 1-2, alors que les catalyseurs habituels favorisent la polymérisation en 1-4.



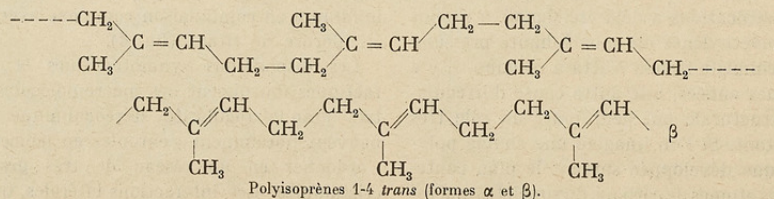
Dans le domaine des élastomères de synthèse, la préparation de polymères stéréoréguliers a ouvert de nouvelles perspectives qui conduisent déjà à des réalisations industrielles importantes. Elle a permis la fabrication d'un polyisoprène de synthèse identique au caoutchouc naturel.

Le caoutchouc extrait du latex d'Hévéa est un polyisoprène 1-4 ayant une structure *cis* par rapport aux doubles liaisons.



mais, jusqu'à ces dernières années, cette configuration n'avait pas pu être reproduite par synthèse. Les procédés habituels de polymérisation, notamment avec le sodium

ou avec les systèmes redox, déterminent, à la fois, la formation d'enchaînements 1-4 *cis* et d'enchaînements 1-4 *trans*, avec des ramifications dues à des enchaînements 1-2 :



En outre, les motifs isoprène, s'ils s'unissent en majeure partie régulièrement « tête à queue », se joignent aussi partiellement « tête à tête » et « queue à queue ». Aussi, les polyisoprènes synthétiques étaient-ils assez éloignés par leurs qualités du caoutchouc naturel. Des produits plus satisfaisants avaient été obtenus en remplaçant l'isoprène par du butadiène ou par du chloroprène ou, mieux encore, en utilisant comme élastomères des copolymères de butadiène et de styrène, ou de butadiène et de nitrile acrylique. Les G. R. S. froids et certains polybutadiènes avaient donné une solution très satisfaisante; mais la véritable synthèse du caoutchouc demeurait irréalisée.

On savait cependant que des polymérisations beaucoup plus régulières de l'isoprène peuvent être effectuées en recourant à certains catalyseurs spéciaux. C'est ainsi que l'emploi d'un mélange d'allylsodium et d'isopropylate de sodium (catalyseur Alfin) fournit une forte proportion de polymère 1-4 *trans*, mais cette substance se rapproche alors plus de la gutta-percha que du caoutchouc naturel. Il est remarquable que le polyisoprène 1-4 *cis* peut être obtenu, avec un excellent rendement, en employant comme catalyseur soit des organométalliques du type Ziegler, soit du lithium métallique, alors que les autres métaux alcalins ne sont pas spécifiques de ce type de polymérisation. Une compagnie américaine vient de baser sur ce dernier procédé la fabrication du caoutchouc *Coral* dont les propriétés paraissent identiques à celles de la gomme d'Hévéa. Une amélioration notable dans l'emploi des catalyseurs au lithium a été réalisée dans ces dernières années par le Centre de Recherches sur les macromolécules de Strasbourg. La synthèse du caoutchouc est donc maintenant un fait acquis. Son utilisation pratique dépend uniquement du prix de revient de l'isoprène : ce dernier problème vient aussi de recevoir une solution satisfaisante, notamment en France par l'Institut Français du Pétrole.

En outre, les travaux de G. Natta ouvrent la voie à des recherches sur des élastomères d'un type nouveau qui retiennent fortement l'attention des milieux techniques.

Les théories de l'élasticité caoutchoutique ont permis de préciser les conditions requises pour la synthèse de substances hautement élastiques. Il importe de réaliser des macro-

molécules de degré de polymérisation élevé, n'exerçant entre elles que de faibles interactions latérales et dont la flexibilité interne soit grande. Cette dernière condition est indispensable pour permettre, par le jeu des libres rotations autour des liaisons carbonées saturées, le repliement désordonné sur elles-mêmes des chaînes macromoléculaires quand elles ne sont pas soumises à un effort de tension. Ces conditions sont bien remplies par les polyméthylènes, mais, cependant, ceux-ci ne sont que de piètres élastomères, car un autre facteur intervient : l'aptitude spontanée des chaînes macromoléculaires voisines à s'ordonner régulièrement qui, en les figeant les unes aux côtés des autres, empêche les libres rotations. Ce facteur nuit aux propriétés élastiques. La grande symétrie moléculaire des polyméthylènes, l'absence de substituants latéraux, donnent à ces substances une grande cristallinité dans leur état non étiré et fait disparaître les propriétés de haute élasticité. L'aptitude à la cristallisation doit seulement se manifester lorsque les macromolécules ont été parallélisées par traction; elle est alors nécessaire pour donner à l'élastomère une résistance mécanique suffisante; mais, lorsque cesse l'effort appliqué à l'élastomère, le jeu des libres rotations doit ramener les macromolécules dans leur état désordonné.

Le caoutchouc naturel doit ses excellentes propriétés élastiques à sa structure polyisoprénique 1-4 *cis*, de faible symétrie moléculaire, tandis que la gutta-percha à structure polyisopropénique 1-4 *trans*, beaucoup plus symétrique, n'acquiert des propriétés caoutchoutiques qu'à température assez élevée. Encore faut-il, même pour le polyisoprène 1-4 *cis*, qu'il renferme un faible pourcentage de motifs structuraux différents (1 à 2 p. 100), répartis statistiquement pour gêner la cristallisation spontanée à l'état de repos. Des observations analogues peuvent être faites pour les polybutadiènes 1-4 *cis* et 1-4 *trans*.

En empêchant l'arrangement régulier spontané des chaînes polyméthyléniques, il doit donc être possible d'obtenir des élastomères de synthèse intéressants. C'est ce qui a déjà été réalisé par sulfochloruration statistique des chaînes polyméthyléniques (caoutchoucs *Hypalon*). Un résultat semblable a été obtenu en effectuant la synthèse de copolymères d'éthylène et de propylène. La présence de séquences polyméthyléniques permet d'obte-

nir, par extension, des domaines à forte cristallinité donnant à l'élastomère de bonnes qualités mécaniques; tandis que les séquences de polypropylène atactique fournissent des zones amorphes permettant la rétraction de l'élastomère. Certains de ces copolymères ont un diagramme force-allongement et une charge de rupture analogues à ceux du caoutchouc vulcanisé. Ils possèdent, en outre, une meilleure résistance aux agents chimiques.

Un autre type d'élastomères peut être envisagé en réalisant la synthèse de macromolécules à stéréoséquences isotactiques et atactiques à partir d' α -oléfinés. Leur cris-

tallinité, faible à l'état normal, augmente par étirage. Tout se passe comme s'il se produisait une vulcanisation par étirage empêchant les phénomènes de fluage. G. Natta a fait remarquer qu'il s'agissait d'une sorte de *vulcanisation thermolabile*, disparaissant par chauffage et réapparaissant par étirage à froid. La substance demeurant thermoplastique peut être moulée à chaud sans décomposition, ce qui n'est pas possible avec les élastomères vulcanisés chimiquement. Les études dans cette voie n'en sont qu'à leur début, mais elles présentent des perspectives d'avenir intéressantes.

GREFFAGE ET RÉTICULATION DES COMPOSÉS MACROMOLÉCULAIRES.

La cohésion moléculaire des composés macromoléculaires linéaires à l'état solide est assurée, comme nous l'avons indiqué précédemment, par des interactions latérales qu'une élévation de température peut affaiblir suffisamment pour que la substance devienne déformable. La technique a tiré parti de ces propriétés thermoplastiques pour le façonnage, le moulage et le filage de nombreux macropolymères linéaires. Mais la thermoplasticité a pour contre-partie un inconvénient qui peut être très grand pour certaines applications. Sous des efforts mécaniques continus, surtout à chaud, les composés macromoléculaires linéaires subissent des phénomènes de fluage entraînant leur déformation. D'autre part, leur résistance mécanique est souvent plus faible que celle des composés macromoléculaires tridimensionnels. Enfin leurs caractères de gonflement ou de solubilité, souvent assez accentués, sont parfois gênants.

On conçoit donc tout l'intérêt qu'il y aurait à mettre en forme une matière macromoléculaire linéaire, en utilisant ses propriétés thermoplastiques, puis à faire disparaître celles-ci en reliant latéralement entre elles les macromolécules linéaires, de manière à provoquer la formation d'un réseau tridimensionnel de fortes propriétés mécaniques et de faible solubilité.

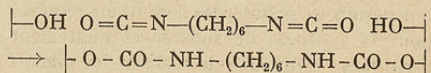
A vrai dire, ces réactions de pontage ont été utilisées depuis fort longtemps dans l'industrie du caoutchouc sous le nom de vulcanisation pour améliorer les propriétés élas-

tiques de la gomme naturelle, en supprimant les phénomènes d'écoulement visqueux qui se produisent sous tension, en l'absence de points d'attache entre les macromolécules linéaires de polyisoprène.

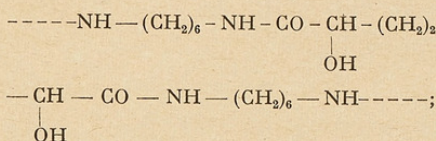
L'industrie des peintures et vernis fait appel aussi aux réactions de pontage pour obtenir, après application d'un macropolymère soluble, un réseau tridimensionnel insoluble de meilleures qualités protectrices. Un exemple en est fourni par le durcissement des « résines époxydes ». Ces produits, obtenus par réaction de l'épichlorhydrine de la glycérine sur un diphenol, sont formés de macromolécules comportant des fonctions alcooliques et terminées par des fonctions époxydes.

Elles sont mélangées, au moment de l'emploi, avec un durcisseur, par exemple de l'anhydride phtalique ou des amines. La réticulation s'effectue après l'application, dans la couche de peinture, soit spontanément, soit sous l'action d'un catalyseur, soit encore par chauffage au four. On obtient ainsi une pellicule protectrice dure, résistant aux solvants et à de nombreux agents chimiques.

Des réactions de pontage ont été aussi envisagées pour accroître la résistance mécanique des fils textiles ou des films de nitrate ou d'acétate de cellulose. On utilise, par exemple, l'action de diisocyanates organiques sur les hydroxyles subsistant sur les chaînes celluliques.



Nous avons préparé un tel polyamide hydroxylé, par exemple, par réaction de l'hexaméthylène diamine sur l'acide $\alpha\alpha'$ -dihydroxyadipique. Ce Nylon hydroxylé peut être facilement filé à l'état fondu à la température de 270-280°



Les réactions de pontage intermacromoléculaires peuvent aussi être provoquées par l'action de rayonnements dits ionisants : rayons γ , rayons X, particules α , électrons, voire neutrons. Ces rayonnements provoquent l'arrachement de certains atomes des chaînes macromoléculaires en laissant, par places, des groupements atomiques ayant le caractère de radicaux libres. Ceux-ci peuvent s'unir entre chaînes en formant des liaisons pontales et en donnant un réseau macromoléculaire tridimensionnel, plus ou moins serré suivant les doses de rayonnement mises en œuvre. En fait, le phénomène est très complexe et son mécanisme est encore peu étudié. Il s'accompagne, suivant la nature du polymère, de phénomènes de scission plus ou moins importants des chaînes macromoléculaires qu'il est difficile de relier actuellement à la constitution chimique.

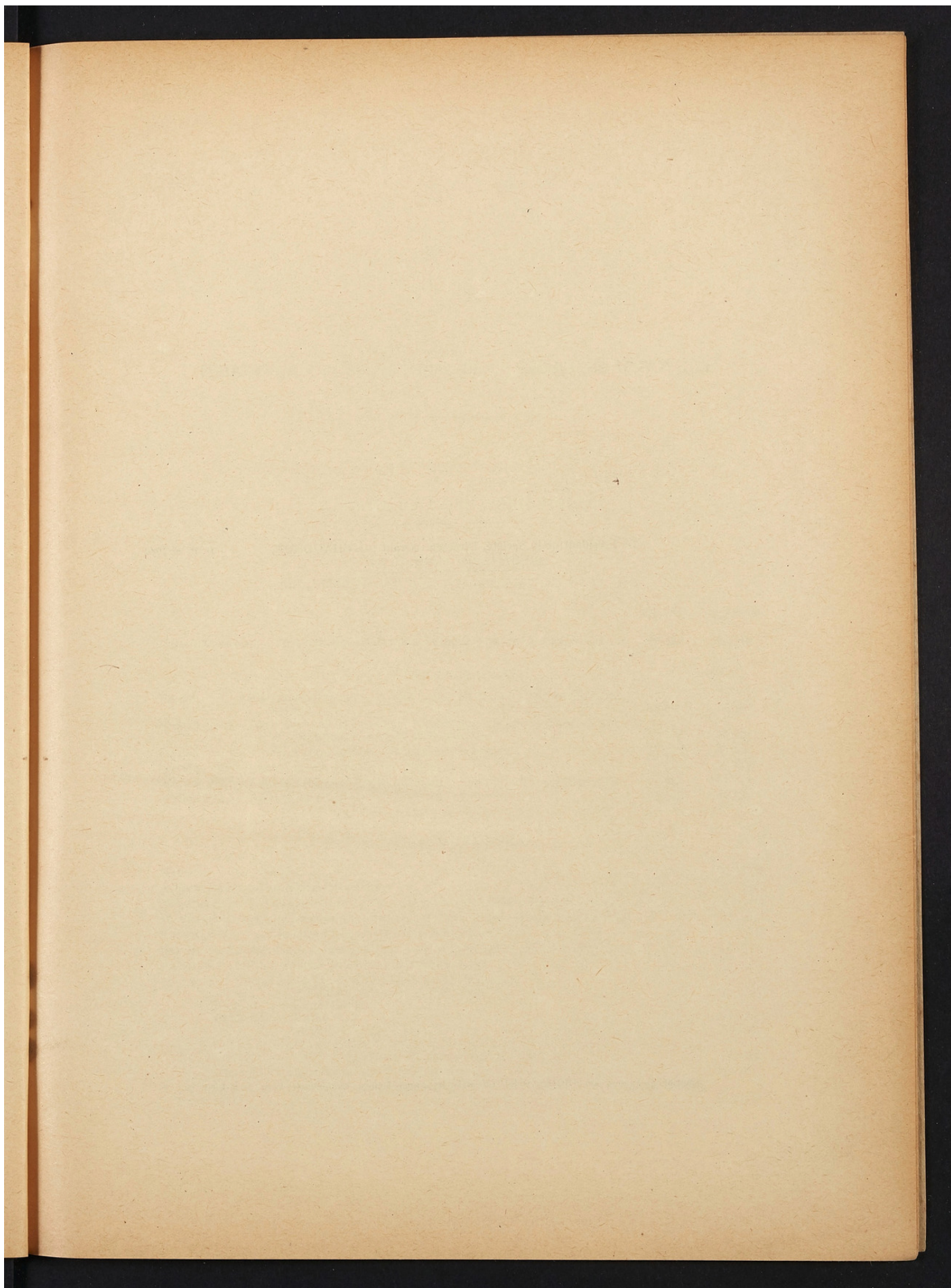
tions γ d'une bombe au cobalt-60, ils subissent une réaction de pontage et leur point de fusion, initialement de 110-115°, s'élève à plus de 250°. Cette transformation en réseau tridimensionnel peut être effectuée sur l'objet terminé. Il paraît suffisant qu'elle se produise sur une certaine épaisseur de matière pour donner la stabilité thermique de forme désirée.

Les réactions de greffage ainsi réalisées permettent de modifier l'état de surface d'un objet préfabriqué en vue d'applications particulières (hydrofugation, protection contre certains agents chimiques, collage ou adhésion, etc...). Le greffage s'accompagne d'un accroissement homothétique des dimensions du polymère initial, ce qui peut présenter un intérêt pour les traitements de surface d'objets préfabriqués en matières plastiques.

J'ai tenté, dans ce rapide exposé, de montrer quelques-unes des tendances actuelles

de la Chimie macromoléculaire en vue des applications. Certaines d'entre elles ont déjà donné matière à des réalisations techniques importantes, d'autres n'en sont encore qu'au stade de recherches plus ou moins avancées; mais il n'est pas douteux que toutes marquent une évolution qu'il importe de souligner. La chimie macromoléculaire a cessé de créer, un peu au hasard, des polymères nou-

veaux. Elle dispose maintenant d'une connaissance suffisamment étendue des relations entre la constitution moléculaire et les propriétés physico-chimiques et mécaniques pour pouvoir orienter ses synthèses vers la réalisation de macromolécules de structures déterminées. Nous pouvons être certains que les applications techniques en bénéficieront largement à brève échéance.



Le Président de la Société, Directeur Gérant : G. CHAUDRON.

D. P. n° 1080

Imprimé en France chez BRODARD ET TAUPIN. Imprimeur-Relieur. Coulommiers-Paris. — 6-1960.

ÉDITIONS DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

I. — PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Le Bulletin Signalétique

ABONNEMENT ANNUEL (y compris la Table des Auteurs)

	FRANCE	ÉTRANGER
PREMIÈRE PARTIE. — Mathématiques; Physique; Chimie; Sciences de l'Ingénieur . .	120 NF	150 NF

TIRAGES A PART.

Section I. — Mathématiques pures et appliquées; Mécanique; Physique mathématique	19 NF	24 NF
Section III. — Généralités sur la Physique; Acoustique; Thermodynamique; Chaleur; Optique; Électricité et Magnétisme	34 NF	38 NF
Section IV. — Physique corpusculaire; Structure de la Matière.	17 NF	22 NF
Section V. — Chimie générale et Chimie physique	17 NF	22 NF
Section VI. — Chimie minérale; Chimie organique; Chimie appliquée; Métallurgie.	61 NF	66 NF
Section VII. — Sciences de l'Ingénieur	42 NF	47 NF

II. — OUVRAGES

NAHMIA. — Le Neutrino	2,40 NF
A. BERTHELOT. — Le Noyau atomique	1 NF
Mlle CAUCHOIS. — Les spectres de Rayons X et la structure électronique de la Matière	3 NF
M. FRANÇON. — Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel	10 NF
FREYMANN. — Spectre infra-rouge et structure moléculaire.	2 NF
GRIVET. — La Résonance paramagnétique nucléaire (relié plein pelliore rouge)	18 NF
MATHIEU. — Sur les théories du pouvoir rotatoire naturel	3 NF
SURUGUE. — Technique générale du Laboratoire de Physique.	
Tome I. — 2 ^e Édition, relié plein pelliore rouge	24 NF
Tome II. — En réédition.	
Tome III. — Broché.	27 NF
Cartonné.	30 NF
ROSE. — Tables et Abaques (relié plein pelliore rouge); ouvrage spécialement recommandé à tous les utilisateurs de « Technique générale du Laboratoire de Physique ».	15 NF
Conférences de Physique des Basses Températures (Paris, 2-8 sept. 55)	22 NF
A. DURIF et F. FORRAT. — Tables numériques adaptées à la Technique des diagrammes Debye-Scherrer.	2,50 NF

*

Centre d'études mathématiques en vue des applications

Institut Henri Poincaré.

1. — MONOGRAPHIES

A) Applications des théories Mathématiques :

FORTET R. — Éléments de calcul des probabilités.	12 NF
PETIAU G. — La théorie des Fonctions de Bessel exposée en vue de ses applications à la Physique mathématique (relié plein pelliior rouge).	25 NF
DUMAS M. — Les épreuves sur échantillon (relié plein pelliior rouge).	10 NF

B) Méthodes de calcul :

COLOMBO S. — Les transformations de Mellin et de Hankel. (Applications à la Physique mathématique)	10 NF
LAVOINE J. — Calcul symbolique. Distributions et pseudo-fonctions	10 NF

C) Physique mathématique :

DESTOUCHES J.-L. — Principes de la mécanique classique.	3,50 NF
VOGEL TH. — Les fonctions orthogonales dans les problèmes aux limites de la physique mathématique	12 NF

2. — LE FORMULAIRE DE MATHÉMATIQUES

A L'USAGE DES PHYSICIENS ET DES INGÉNIEURS

rédigé par les membres du Centre d'Études mathématiques en vue des applications,
sous la Direction de Monsieur le Professeur FRECHET.

Fascicule IV. — Algèbre et analyse tensorielle (2 ^e édition).	7 NF
Fascicule VII. — Équations aux dérivés partielles	8 NF
Fascicule IX. — Fonctions de la Physique mathématique	8 NF
Fascicule XII. — Calcul des probabilités.	8 NF

Le Formulaire de Mathématiques comprendra 13 Fascicules.

III. — COLLOQUES INTERNATIONAUX

L.III. — Étude des Molécules d'eau dans les solides par les Ondes électromagnétiques	18 NF
L.IV. — Rôle du cortège électronique dans les phénomènes radio-actifs.	12 NF
L.VI. — L'Hydroxycarbonylation	10 NF
L.VII. — Aspects généraux de la Science des macromolécules (relié pelliior).	10 NF
L.VIII. — Les Techniques récentes en microscopie électronique et corpusculaire (relié pelliior).	20 NF
L.XI. — L'état actuel des Connaissances sur les propriétés électriques et magnétiques des lames métalliques minces en liaison avec leur structure	10 NF
L.XII. — Les Modèles dynamiques en Économétrie (relié pelliior).	25 NF
L.XV. — Analyse factorielle et ses Applications (relié pelliior)..	15 NF
L.XVIII. — Les Échanges de Matières au cours de la genèse des roches grenues, acides et basiques.	30 NF
L.XIX. — Chimie et Biochimie des Hétérocycles oxygénées (relié pelliior).	25 NF
L.XX. — Le Raisonnement en Mathématiques et en Sciences expérimentales	14 NF
L.XXI. — La Théorie des Équations aux Dérivés partielles	15 NF
L.XXII. — La luminescence des Corps cristallins anorganiques	20 NF
L.XXIII. — Electrochimie. Électrodes de référence et Constitution de la Couche double (relié pelliior).	26 NF
L.XXX. — Les Progrès en Spectroscopie interférentielle	25 NF
L.XXXII. — Calcul des Fonctions d'onde moléculaire (relié pelliior).	34 NF
L.XXXVI. — Les Phénomènes de résonance en spectroscopie hertzienne	15 NF
L.XXXVII. — Le calcul des Probabilités et ses applications	20 NF

IV. — COLLOQUES NATIONAUX

La Chimie des Hautes Températures (relié pelliior).	20 NF
Colloque National de Magnétisme (relié pelliior)..	40 NF

V. — LE C. N. R. S. ET SES LABORATOIRES

— Le Laboratoire de Synthèse Atomique.	2,60 NF
— Le Centre de Recherches Scientifiques Industrielles et Maritimes de Marseille.	10 NF
— Centre des Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy	6 NF
— Le Groupe des Laboratoires de Bellevue.	10 NF
— Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg	8 NF

RENSEIGNEMENTS ET VENTE : Service des Publications du C. N. R. S. — 3^e Bureau; 13, Quai Anatole-France Paris 7^e. Tél. INV. 45-95; C. C. P. Paris 9061-11.

PRODUITS CHIMIQUES

pour

INDUSTRIE

PHARMACIE

PARFUMERIE

CÉRAMIQUE

AGRICULTURE

MATIÈRES PLASTIQUES

"RHODOID" Acétate de cellulose

"RHODOPAS" Résines vinyliques

"RHODORSIL" Silicones

"RHODESTER" Résines polyesters

**RHÔNE
POULENC**

21, RUE JEAN-GOUJON - PARIS - BAL. 22-94 •

WD

Compagnie

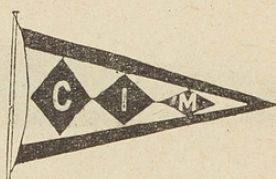
SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL
DE 7.560.000 NF

50, rue Fabert
PARIS - VII^e

Générale de

Géophysique

APPLICATION DES PROCÉDÉS SISMQUES, TELLURIQUES,
ÉLECTRIQUES, GRAVIMÉTRIQUES, MAGNÉTIQUES,
AUX RECHERCHES PÉTROLIÈRES, MINIÈRES, HYDROLOGIQUES
ET AUX ÉTUDES DE GÉNIE CIVIL.



La C. I. M. assure au Havre le trafic des
hydrocarbures à destination des Raffineries de
la Basse-Seine et des Dépôts de la Région
Parisienne.

Au Havre : Bassins accessibles aux plus grands navires
pétroliers et capacité de stockage de 430.000 m³

A Gennevilliers : Dépôt spécialisé de 41.200 m³

COMPAGNIE INDUSTRIELLE MARITIME

Concessionnaire du Port Autonome du Havre

36, rue de Liège

PARIS (VIII^e)

EUROpe 44-30

PECHINEY, grâce à l'ampleur de ses moyens techniques et industriels, ne cesse de multiplier les produits indispensables aux industries de transformation les plus diverses.

Il n'est guère aujourd'hui de secteurs industriels qui n'utilisent une ou plusieurs de ses fabrications, qu'il s'agisse des alliages légers, des matières plastiques ou des produits chimiques.

Aluminium et Alliages d'Aluminium - Ferro-
Alliages d'addition et de désoxydation - Cupro-
Alliages - Métaux Spéciaux - Produits Réfractaires
- Graphite Pur en particulier pour réacteurs
nucléaires - Matières Plastiques - Produits Dérivés
du Chlore - Produits Sodiques, Ammoniacaux,
Sulfureux, Alumineux, Fluorés, Cupriques -
Chlorates et Perchlorates.

PECHINEY

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 403.147.250 NF

23, RUE BALZAC - PARIS 8^e - CAR. 54-72



Société Générale d'Entreprises

Société Anonyme au Capital de 18.080.000 de NF

56, rue du Faubourg-St-Honoré, PARIS (8°)

Registre du Commerce Seine 54 B 4990

ENTREPRISES GÉNÉRALES

USINES HYDRO-ÉLECTRIQUES ET CENTRALES THERMIQUES
USINES, ATELIERS ET BATIMENTS INDUSTRIELS
TRAVAUX MARITIMES ET FLUVIAUX
AÉROPORTS - OUVRAGES D'ART
ROUTES - CHEMINS DE FER
CITÉS OUVRIÈRES - ÉDIFICES PUBLICS ET PARTICULIERS
ASSAINISSEMENT DES VILLES - ADDUCTIONS D'EAU
ÉQUIPEMENTS ÉLECTRIQUES INDUSTRIELS ET POSTES DE TRANSFORMATION
RÉSEAUX DE TRANSPORT D'ÉNERGIE A HAUTE TENSION
ÉLECTRIFICATION DE CHEMINS DE FER
RÉSEAUX D'ÉLECTRIFICATION RURALE

E N T R E P R I S E S

BOUSSIRON

10, Boulevard des Batignolles, PARIS-17°.

ALGER - CASABLANCA

S. E. T. A. O. à ABIDJAN (Côte d'Ivoire)
et CONAKRY (Guinée)

BÉTON ARMÉ
TRAVAUX PUBLICS
CONSTRUCTIONS INDUSTRIELLES

SOCIÉTÉ D'ÉLECTRO-CHIMIE
D'ÉLECTRO-MÉTALLURGIE
ET DES
ACIÉRIES ÉLECTRIQUES D'UGINE

ACIERS
PRODUITS CHIMIQUES
ALUMINIUM
MAGNÉSIUM
FERRO-ALLIAGES
ÉTAIN

SIÈGE SOCIAL : 10, RUE DU GÉNÉRAL-FOY - PARIS (8^e)

TÉLÉPHONE : EUROPE 31-00

ADRESSE TÉLÉGRAPHIQUE : TROCHIM PARIS

POMPEY

ACIERS de HAUTE QUALITÉ

- pour constructions métalliques et mécaniques
- à haute limite élastique et soudables
- résistant à la corrosion et inoxydables
- fins au carbone et spéciaux alliés
- à outils et pour outillage

★
ACIERS THOMAS et MARTIN

★
Fontes - Ferro Manganèse

★
Laminés - Étirés et Comprimés
Moulés et Forgés
Fil machine

Société des ACIÉRIES de POMPEY

61, Rue de Monceau - PARIS 8^e -:- Tél. : LAB. 97-10 Ad. Télég. POMPEAC PARIS

TELEX : 27-826

APPAREILS DE LABORATOIRE
ET MACHINES INDUSTRIELLES

P. CHEVENARD

- pour l'analyse dilatométrique et thermomagnétique des matériaux;
- pour l'essai mécanique et micromécanique des métaux à froid et à chaud;
 - Essais de traction, de flexion, de compression, de dureté;
 - Essais de fluage (Traction-Relaxation) et de rupture;
 - Essais de torsion alternée;
 - Étude du frottement interne;
- pour l'étude des réactions chimiques par la méthode de la pesée continue;
- pour la mesure des températures et le réglage thermostatique des fours.



A. D. A. M. E. L.

4-6, Passage Louis-Philippe
PARIS (11^e)

L'AIR LIQUIDE

75, QUAI D'ORSAY - PARIS 7^e INV. 44-30

Air, oxygène,
Azote comprimés ou
liquides
Argon, gaz rares extraits
de l'air
Acétylène dissous
Soudage, oxycoupage
Appareils de séparation
de tous mélanges
gazeux par liquéfaction
et rectification
Eau oxygénée et
perborate de soude

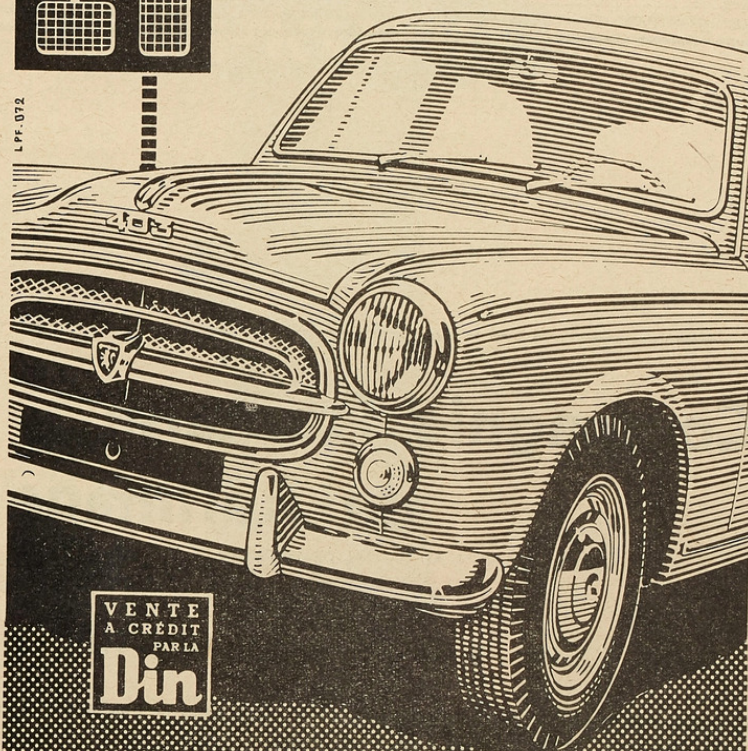
**178
USINES
DANS LE
MONDE**



L.P.F. 072

LA BERLINE GRAND LUXE 403

est équipée en série du
Ventilateur débrayable automatique
et, avec supplément,
du Coupleur électro-magnétique **JAEGER**
qui supprime la pédale de débrayage.



VENTE
À CRÉDIT
PAR LA
Din

Peugeot

SOCIETE CHIMIQUE de la GRANDE PAROISSE

AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 13.997.000 NF

SIÈGE SOCIAL : 8, rue Cognacq-Jay - PARIS (VII^e) ♦ Tél. : INV. 44-30 à 44-38

R. C. Seine n° 55 B 12665

Adr. Télégr. : GRANPARG-PARIS

N° d'Entreprise 353.75.107.0053

INSTALLATIONS D'USINES :

SYNTHÈSE DE L'AMMONIAQUE (Procédés Georges Claude) ENGRAIS AZOTÉS

DISTILLATION A BASSE TEMPÉRATURE (des schistes, lignites, etc.)

SYNTHÈSE DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE

HYDROGÈNE ET GAZ DE VILLE PAR CRACKING

ET CONVERSION DES HYDROCARBURES

RECUIT BRILLANT (Licence I. G. I.)

PRODUITS FABRIQUÉS :

AMMONIAC ANHYDRE :—: ALCALI A TOUS DEGRÉS :—: ENGRAIS AZOTÉS

USINES OU ATELIERS: GRAND-QUEVILLY (Seine-Maritime) - WAZIERS (Nord) - FRAIS-MARAIS (Nord)-PARIS, 25 rue Vicq-d'Azir - AUBERVILLIERS (Seine), 65, rue du Landy

Compagnie Française de Raffinage

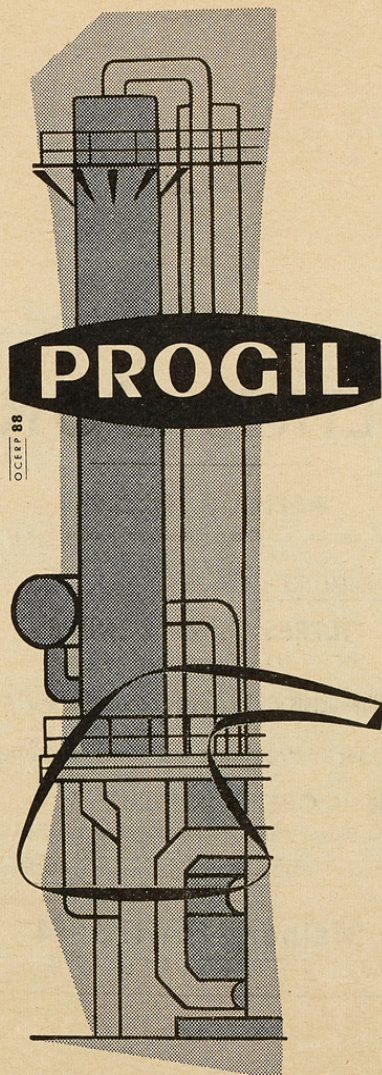
SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 130.000.000 DE NF

R. C. Seine n° 54 B 3492

SIÈGE SOCIAL : 5, rue Michel-Ange, PARIS (16^e)

La Compagnie Française de Raffinage dispose dans ses Raffineries de Gonfreville l'Orcher (Seine-Maritime) et de La Mède (Bouches-du-Rhône) :

- de la plus grosse Unité de Cracking Catalytique existant en France,
- de la plus grosse Unité de Reforming Catalytique du continent Européen,
- de tout un ensemble de fabrication d'huiles de graissage mettant en œuvre les techniques les plus modernes par solvants sélectifs,
- des laboratoires de recherche et de contrôle les plus importants de l'industrie française.



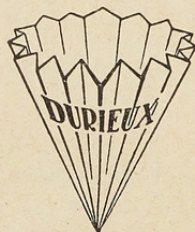
Produits
chimiques
industriels

77-79, RUE DE MIROMESNIL, PARIS 8°
LAB. 91-60

LES FILTRES DURIEUX

PAPIER A FILTRER

En disques, en filtres plissés, en feuilles 52x52



SPÉCIALITÉS :

FILTRES SANS CENDRES

N° 111, 112 et Crêpé N° 113 extra-rapide

Filtres Durcis n° 128 & Durcis sans cendres n° 114

Cartouches pour extracteurs de tous systèmes

PAPIER " CRÊPÉ DURIEUX "

Toutes Dimensions, pour Filtres-Presses. (Envoi d'échantillons sur demande)

Registre du Comm. de la Seine N° 722.521-2-3 Téléphone : ARCHIVES 03-51

MÉDAILLE D'OR de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale (Juillet 1918)

20, rue Malher, PARIS (4°)

Demandez le Catalogue donnant toutes les explications sur les emplois de mes différentes sortes



ETABLISSEMENTS
KUHLMANN

SOCIÉTÉ ANONYME au CAPITAL de 89.561.100 NF

Siège Social : **25, Boul. de l'Amiral Bruix, PARIS (16^e)**

★

PRODUITS CHIMIQUES

DÉRIVÉS DU SOUFRE - DÉRIVÉS DU CHLORE - PRODUITS
AZOTÉS - DÉRIVÉS DU BARYUM - DÉRIVÉS DU BROME
DÉRIVÉS DU CHROME - DÉRIVÉS DU COBALT - DÉRIVÉS
DU NICKEL - DÉRIVÉS DU CÉRIUM - DÉRIVÉS DU PHOS-
PHORE - LESSIVES - SILICATES - DÉRIVÉS DE L'ÉTHYLÈNE
DÉRIVÉS DU PROPYLÈNE - ALCOOLS DE SYNTHÈSE
HYDROCARBURES DE SYNTHÈSE

★

PRODUITS POUR L'AGRICULTURE

ENGRAIS PHOSPHATÉS - ENGRAIS AZOTÉS - ENGRAIS
COMPLEXES - PRODUITS INSECTICIDES ET ANTICRYPTO-
GAMIQUES - PRODUITS POUR L'ALIMENTATION DU
BÉTAIL - AMENDEMENTS - HERBICIDES - DÉSINFECTANTS

★

PRODUITS CHIMIQUES ORGANIQUES

RÉSINES SYNTHÉTIQUES - COLLES SYNTHÉTIQUES
MATIÈRES PLASTIQUES - TANINS SYNTHÉTIQUES
PRODUITS INTERMÉDIAIRES - PRODUITS AUXILIAIRES
INDUSTRIELS - PRODUITS R. A. L.

★

TEXTILES CHIMIQUES

RAYONNE VISCOSE - FIBRANNE VISCOSE - CRINODOZ

COMPAGNIE FRANÇAISE

THOMSON-HOUSTON

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 78.446.400 N.F.

SIÈGE SOCIAL : 173, BOULEVARD HAUSSMANN, PARIS VIII^E

TÉLEGR. ELJHU 42 PARIS



TÉLÉPHONE : ÉLYSÉES 83-70

ÉLECTRONIQUE Toutes applications professionnelles de *L'ÉLECTRONIQUE*
et de *LA NUCLEONIQUE* - Radiodiffusion - Télévision
Radiocommunications - Radars - Projets spéciaux - Tubes électroniques - Diodes
Redresseurs - Transistors - Cristaux pour hyperfréquences - Etc...

CABLES Cuivre, Aluminium, Almelec en fils, Câbles, Méplats - Fils et
Méplats émaillés - Fils guipés - Câbles incombustibles - Fils et
Câbles électriques isolés pour toutes applications.

RÉCEPTEURS DE RADIO ET DE TÉLÉVISION Électrophones et
Tourne-Disques
" DUCRETET-THOMSON "

APPAREILS MÉNAGERS Rasoirs électriques - Fers à repasser - Appareillage
Tubes isolateurs - Réfrigérateurs - Machines à laver - etc...

