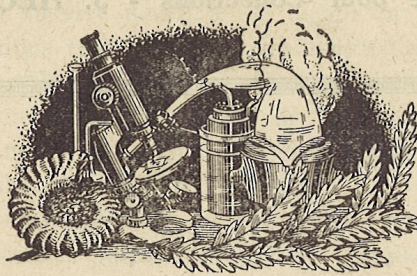


769009

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ DES SCIENCES
DE
NANCY

(FONDÉE EN 1828)



NANCY
IMPRIMERIE GEORGES THOMAS
Angle des rues de Solignac et Henri-Lepage
1947

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ DES SCIENCES
DE
NANCY

(Fondée en 1828)

SIÈGE SOCIAL :

Institut de Zoologie, 30, Rue Sainte-Catherine - NANCY

COMMUNICATIONS

SÉANCE DU 24 JUILLET 1947

**UN ÉLARGISSEMENT DE LA NOTION
DE NEUROCRINIE HYPOPHYSAIRE**

par Remy COLLIN

1° La neurocrinie hypophysaire. — La notion de neurocrinie hypophysaire, que j'ai dégagée en 1924 et les années suivantes, est basée sur le fait d'observation que des produits élaborés par la glande pituitaire sont excrétés dans la neurohypophyse, entrent en contact avec les fibres nerveuses du faisceau hypothalamo-pituitaire et sont susceptibles d'émigrer jusqu'au niveau des cellules d'origine de ce faisceau. Il s'agit là d'une notion d'ordre morphologique, mais qui évoque immédiatement l'idée d'une action possible des hormones pituitaires sur les neurones hypothalamiques, en d'autres termes d'une activité hormono-nerveuse.

Sans entrer dans le détail des débats auxquels a donné lieu cette conception, je voudrais attirer l'attention sur un point qui paraît avoir échappé aux auteurs qui, depuis 1930 environ, ont cherché en dehors de la neurocrinie une interprétation histophysiologique de la neurhypophyse.

2° *Les principes d'activité posthypophysaires.* — On sait que, depuis longtemps, les physiologistes attribuent aux extraits de la physe ventrale du cerveau quatre activités pharmaco-dynamiques, l'activité *ocytocique* ou pouvoir d'augmenter le tonus des fibres musculaires lisses du tractus génital femelle, l'activité *pressive* qui augmente la contractilité des vaisseaux sanguins, l'activité *oligurique* qui diminue la diurèse et enfin l'activité *mélanophorique* qui provoque la dispersion du pigment des mélanophores cutanés. Certains auteurs attribuent ces activités à des hormones qui n'ont d'ailleurs pas été isolées et définies complètement au point de vue chimique, et ils parlent d'*ocytocine*, de *vaso-pressine*, d'*adiurétine* et d'*intermédine*.

De ces quatre principes d'activité, il en est un dont tout le monde s'accorde à reconnaître l'origine pituitaire: c'est l'intermédine de Zondek qui, comme son nom l'indique, est élaborée par le lobe intermédiaire de la glande pituitaire (et par le lobe antérieur). Sa présence dans la neurhypophyse ne peut être interprétée qu'en supposant son transit de la glande pituitaire vers la neurhypophyse. A vrai dire, il est permis de se demander si les images de neurocrinie morphologique correspondent à l'excrétion de produits colloïdes renfermant l'intermédine ou si cette substance passe dans le lobe postérieur sous une forme invisible au microscope. Il n'en est pas moins certain qu'elle y passe et s'y trouve en contact avec les éléments histologiques constitutifs de ce lobe.

En ce qui concerne les trois autres principes, le problème est plus difficile à résoudre. En effet, on ne les retrouve pas dans la glande pituitaire et l'on est amené pour expliquer leur présence dans la neurohypophyse à choisir entre deux hypothèses. La première que j'ai esquissée en 1926¹ suppose que les principes ocytocique, presseur et oligurique, sont élaborés par la glande pituitaire, mais sous une forme inactive, qui acquerrait ses propriétés caractéristiques dans le lobe postérieur sous l'influence des éléments histologiques de ce dernier, en particulier des éléments névrogliaux. La seconde hypothèse est plus simple et rallie aujourd'hui les suffrages de la majorité des auteurs. Elle attribue à la neurhypophyse elle-même la genèse des principes actifs qui seraient élaborés par ses cellules névrogliales lesquelles, quoique d'origine neurectoblastique, devraient être considérées comme des cellules endocrines. Ainsi, le complexe pituitoneurhypophysaire serait constitué par la juxtaposition de deux glandes endocrines, l'une d'origine ectodermique et l'autre d'origine nerveuse, cette dernière étant capable de fabriquer trois hormones autochtones, tout comme la moelle surrénale qui résulte de la différenciation

¹ *Rev. franç. d'Endocrin.*, T. IV, N° 4, 1926.

glandulaire d'une ébauche ganglionnaire sympathique est capable de sécréter de l'adrénaline.

3° *Les pituicytes.* — Au point de vue histologique, l'attention a été attirée sur la morphologie et la structure particulières des cellules névrogliales (gliocytes, astrocytes) de la neurohypophyse par les travaux de BUCY² qui leur a donné le nom de pituicytes et par ceux de ROMBS³ qui chez l'Homme a décrit quatre formes différentes de pituicytes: réticulopituicytes, micropituicytes, fibropituicytes et adénopituicytes. D'après cet auteur, ces éléments sont reliés les uns aux autres par des termes de passage et possèdent des capacités sécrétoires qui s'expriment morphologiquement par la présence de fines granulations et de vacuoles de sécrétion.

Avant lui, GERSH⁴ avait distingué parmi les « pituicytes », particulièrement chez le Rat, *les cellules parenchymateuses* qui pour lui sont les éléments glandulaires spécifiques du processus infundibulaire. On sait que de pareils éléments existent aussi au niveau de l'organe sub-fornical des Mammifères. J'ai donné l'an dernier⁵ une première description de ceux qu'on rencontre au niveau du bulbe de l'infundibulum chez le Cobaye et il m'a semblé indéniable que ces éléments possèdent des attributs glandulaires, de sorte qu'il est licite de supposer, en attendant le résultat de nouvelles recherches expérimentales, qu'ils peuvent avoir une relation avec les principes post-hypophysaires « autochtones ».

4° *Extension de la notion de neurocrinie.* — Quoiqu'il en soit de leur signification glandulaire exacte, un fait est dès à présent certain: ils ont une valeur neurocrine en ce sens que leurs produits de sécrétion, qui diffèrent morphologiquement et chimiquement de la colloïde pituitaire, forment une partie de la substance interfibrillaire de la neurohypophyse. Les cellules parenchymateuses sont des cellules interstitielles dans un feutrage de gliofibrilles et de neurofibrilles. D'une part, elles donnent naissance à des globules granuleux qui sont excrétés dans le récessus infundibulaire, à la faveur d'une lyse de l'épithélium épendymaire, conjointement avec des produits colloïdes d'origine pituitaire; d'autre part elles sont susceptibles de se libérer

² The pars nervosa of the bovine hypophysis. *J. comp. Neur.*, 50-505-520, 1930; The hypophysis cerebri in Cytology and cellular pathology of the nervous system, par W. PENFIELD, 2 vol., p. 705-738, 1932.

³ *Hdbuch d. mik. Anat. d. Mensch.*, B. VI, T. III, 1940.

⁴ The structure and function of the parenchymatous glandular cells in the neurohypophysis of the rat. *The amer. Journ. of Anat.*, 64, 3, 1939.

⁵ Les cellules parenchymateuses de l'infundibulum chez le Cobaye, *Soc. de Biol.*, 28 mai 1946.

de leurs produits de sécrétion dans l'épaisseur de la paroi infundibulaire elle-même, soit par un processus mérocrine, soit par un processus holocrine. Dans les deux cas, ces produits interstitiels, à supposer qu'une partie d'entre eux soit finalement excrétée dans les capillaires infundibulaires, se trouvent d'abord en contact avec les neurites amyéliniques du faisceau hypothalamo-pituitaire et l'hypothèse de leur action directe sur ces fibres peut être légitimement envisagée. On a donné le nom de *gliocrinie*⁶ à la fonction glandulaire des cellules névrogliales infundibulaires et tout particulièrement des cellules parenchymateuses, mais en réalité, sans rejeter la possibilité de l'incrétion de leurs produits dans le sang, on est amené à prendre en considération aussi leur incrétion dans le tractus hypothalamo-pituitaire, c'est-à-dire à élargir la notion de neurocrinie hypophysaire. En effet, celle-ci est par définition l'incrétion dans le complexe des neurones hypothalamo-pituitaires de produits glandulaires exogènes. Ces derniers reconnaîtraient désormais une double origine, une origine pituitaire qu'il n'y a pas de raison de rejeter, tant dans certains cas elle est évidente, et une origine parenchymateuse.

A une neurocrinie restreinte, on substituerait ainsi une neurocrinie élargie, mais toujours en restant dans le cadre des activités hormononeurales *directes* qui envisagent l'attaque immédiate du système neurovégétatif sans l'intermédiaire du milieu intérieur.

Laboratoire d'histologie de la Faculté de Médecine de Nancy.

⁶ Il y aurait lieu par une refonte du vocabulaire de dissiper les ambiguïtés du langage actuel :

a) Le mot de *neurocrinie* (MASSON et BERGER, R. COLLIN) est utilisé pour désigner l'incrétion dans un secteur du système neuro-végétatif de produits glandulaires exogènes.

b) Le vocable de *neuricrinie* (ROUSSY et MOSINGER) a signifié d'abord l'élaboration de produits glandulaires par les neurones hypothalamiques. Ces auteurs l'emploient actuellement pour désigner en outre l'activité de l'épendyme, des plexus choroïdes, des organes épendymaires, de la neurohypophyse, de l'épiphysse, de la moelle surrénale, des paraganglions, bref de l'ensemble des formations neuroectodermiques possédant des attributs glandulaires.

c) Le mot de *gliocrinie* (MORATO, CELESTINO DA COSTA) s'applique à la théorie qui fait dériver les principes posthypophysaires des pituicytes ou gliocytes de la *pars nervosa* de l'hypophyse. La gliocrinie est un cas particulier de la neuricrinie généralisée. Il en va de même de l'*épendymocrinie* (OLIVEIRA e SILVA).

En somme, les diverses neuricrinies font allusion à l'*origine* neuroectoblastique des produits glandulaires, tandis que la neurocrinie s'entend de la *destination* neuro-végétative de produits issus de tissus ou organes épithéliaux, ecto-, méso- ou endodermiques.

**SENSIBILITÉ DE LA GRENOUILLE
HYPOPHYSECTOMISÉE
A L'HORMONE HYPOPHYSAIRE MÉLANOTROPE**

par Suzanne BESSON

Il est recommandé dans la recherche du principe hypophysaire mélanotrope d'utiliser des Grenouilles hypophysectomisées, de préférence à des Grenouilles intactes, afin de rendre le test plus spécifique, car il est bien connu que de nombreux facteurs d'assombrissement ne doivent leur effet qu'à la sécrétion hypophysaire qu'ils ont provoquée.

Doit-on aussi considérer la Grenouille hypophysectomisée comme un test plus sensible que la Grenouille intacte éclaircie par adaptation au fond blanc ? On l'a déjà dit, mais il convient de relever quelques observations faites à ce sujet :

Tandis que CALLOWAY et ses collaborateurs (1942) ne constataient pas de différence quantitative entre la réponse de Grenouilles privées récemment de leur hypophyse et celle de Grenouilles opérées depuis plus longtemps, TEAGUE (1939) avait remarqué que *Rana pipiens* devenait plus sensible à l'hormone hypophysaire une à deux semaines après l'intervention. *Leptodactylus ocellatus* hypophysectomisé serait capable également de présenter des variations dans sa réponse pigmentaire à l'injection de substances noircissantes autres que l'hormone mélanotrope, suivant l'ancienneté de l'ablation hypophysaire (UNGAR et HOUSSAY 1925).

Si, pour certaines doses d'hormone, BENTEJAC (1938) note une à dix minutes d'écart entre l'apparition du noircissement chez la Grenouille *Rana esculenta* hypophysectomisée et chez la Grenouille intacte, pour des doses plus faibles les résultats, dit l'auteur, sont inconstants. Et j'ajouterai une expérience personnelle : une Grenouille éclaircie par séjour sur fond blanc et une Grenouille éclaircie par hypophysectomie et dont l'opération date de plus de 90 jours ont reçu la même dose d'extrait posthypophysaire. La première perd sa vive couleur jaune et prend une teinte très foncée presque noire qui cache ses taches mélaniques, la deuxième perd également sa teinte jaune pâle mais ne prend qu'une teinte grise sur laquelle se détachent encore nettement ses taches. Cette observation révèle, dans les conditions indiquées, une sensibilité à l'hormone mélanotrope bien

plus faible chez la Grenouille hypophysectomisée que chez la Grenouille intacte.

Il apparaît donc que la Grenouille hypophysectomisée ne serait pas toujours apte à bien répondre à l'hormone mélanotrope et, de plus, l'examen attentif de détails expérimentaux montre qu'il conviendrait sans aucun doute de préciser comment il faut apprécier la sensibilité de la Grenouille: rapidité d'apparition du noircissement, durée, intensité ou bien aspect plus ou moins étalé des mélanophores ?

Entraînée à l'ablation de l'hypophyse chez la Grenouille, grâce à l'obligeant concours de M. Et. LEGAIT, j'ai étudié la sensibilité de la Grenouille à l'hormone mélanotrope chez *Rana temporaria*. Les expériences ont été les suivantes: j'ai injecté 0,3 cm³ à 0,5 cm³ d'extrait posthypophysaire Choay dilué à 1/2, 1/20, 1/50, 1/100 dans le sac lymphatique dorsal de Grenouilles adaptées au fond blanc et de Grenouilles hypophysectomisées depuis 4, 5, 41, 46 et 93 jours. J'ai suivi la réponse pigmentaire de ces Grenouilles macroscopiquement (changement de couleur) et microscopiquement (aspect des mélanophores de la membrane interdigitale noté suivant l'Index d'HOGBEN et SLOME).

Dans quelques cas, j'ai d'abord éprouvé la sensibilité d'un certain nombre de Grenouilles intactes adaptées au fond blanc, puis j'ai renouvelé l'épreuve sur ces mêmes animaux, les uns ayant été privés de leur hypophyse et les autres servant de témoins. Cette technique est évidemment tout à fait favorable à l'observation des réactions pigmentaires des Grenouilles placées dans des conditions variables, en particulier à des températures différentes. Si, en effet, presque toutes ces expériences ont été réalisées à une température de 10° C. à 14° C., il est arrivé que la température se soit abaissée à 4° C. et même 3° C. au cours de certains essais, et y soit demeurée plusieurs jours; sous cette influence, bien connue, les Grenouilles hypophysectomisées et intactes qui avaient reçu l'injection d'une très faible dose d'extrait posthypophysaire dont l'effet ne durait que quelques heures à température plus élevée, ne recouvraient pas leur teinte claire dans les 48 heures suivantes et pendant plusieurs jours gardaient les mélanophores de leurs membranes interdigitales au stade 2 d'HOGBEN et SLOME.

Voici, d'abord, les résultats de la comparaison des réponses pigmentaires des Grenouilles privées de leur hypophyse et des Grenouilles intactes:

L'assombrissement, qui commence au même moment pour tous les animaux, est moins prononcé pour les Grenouilles hypophysectomisées. L'examen microscopique confirme cette observation: le stade de complet étalement avec aspect en réseau des mélanophores de la

membrane interdigitale (stade 5) toujours atteint par les témoins l'est rarement chez les opérées et dans ce cas il n'est souvent pas généralisé à la totalité des mélanophores.

L'assombrissement semble s'effacer plus tôt chez les Grenouilles hypophysectomisées que chez les Grenouilles intactes.

Quant à une modification de l'intensité de réponse de la Grenouille suivant l'ancienneté de l'opération, il aurait fallu pour bien la suivre, essayer en même temps des Grenouilles hypophysectomisées depuis des temps variables afin d'éliminer les influences extérieures; en tous cas, il y a un affaiblissement très net de l'assombrissement dans des observations faites à plusieurs mois d'intervalle sur les mêmes Grenouilles opérées. Il faut dire, d'ailleurs, que la Grenouille hypophysectomisée présente certaines particularités: elle perd peu à peu sa vivacité, un mois environ après l'opération elle donne au toucher et surtout à la préhension une impression de fermeté qu'on ne rencontre pas chez la Grenouille intacte; ultérieurement le tégument prend une coloration pâle d'un jaune rosé caractéristique et ne répond plus, lorsqu'il s'assombrit, que par une teinte gris ardoise.

Ceci ne doit pas nous surprendre, car l'hypophysectomie, obligatoirement totale, ne prive pas seulement la Grenouille du seul principe mélanotrope. Il semble qu'aux changements dans l'allure générale de l'animal corresponde une modification à l'échelle cellulaire, comme le fait soupçonner l'abaissement, bien connu, du métabolisme basal chez l'animal privé d'hypophyse.

Laboratoire d'histologie de la Faculté de Médecine de Nancy.

FOYERS D'HÉMATOPOIÈSE AU NIVEAU DU RÉSEAU ADMIRABLE CAROTIDIEN

par E. LEGAIT et J. RACADOT

La formation des cellules endothéliales des vaisseaux est jusqu'à un certain point indépendante de la formation des futures cellules du sang; il ne se forme pas du sang partout où s'ébauchent des vaisseaux (BRACHET). Par contre, en de nombreux points de l'extrémité céphalique l'apparition des vaisseaux paraît fréquemment déterminer une activation hématopoïétique du mésenchyme (MAXIMOW, KURIHARA, HETT). Semblable fait peut être observé au niveau du réseau admirable carotidien des bovidés et suidés¹.

Ce réseau admirable se développe aux dépens des artères carotides internes, sous la forme de bourgeons capillaires, pleins, puis creux, évoluant dans le mésenchyme² situé entre l'hypophyse et le ganglion de Gasser (TANDLER), mais également aux dépens de foyers capillaires indépendants, se réunissant secondairement au système capillaire carotidien, foyers dont le point de départ est représenté par des amas de cellules mésenchymateuses d'apparence syncytiale. Cette angéogénèse s'effectue dans un mésenchyme formé de cellules munies de prolongements longs et fins, séparées par une substance fondamentale homogène et importante. Au contact des capillaires embryonnaires, se différencient des cellules arrondies, mobiles (cellules mésenchymateuses migratrices et cellules lymphoïdes primitives de Jolly ou hémocytoblastes de Ferrata) et des foyers séparés d'érythropoïèse. Un peu plus tardivement apparaissent d'assez nombreuses cellules granuleuses disséminées et des mégacaryoblastes.

Ultérieurement, alors que la mise en place des capillaires n'est pas encore achevée (principalement au voisinage du nerf moteur oculaire externe et du ganglion de Gasser), la veine cardinale antérieure, qui accompagne la carotide interne, s'agrandit brusquement et va former

¹ Cette étude a été faite sur des séries de coupes de la région hypophysaire d'embryons de Veau de 1 cm. 5, 2 cm. 4, 3 cm. 8, 4 cm. 5, 6 cm., 6 cm. 5, 7 cm. 3, 8 cm., 10 cm. 5, 12 cm., 15 cm., 18 cm., 22 cm., 25 cm., 31 cm., 35 cm., 40 cm., 45 cm., 51 cm., d'embryons de Porc de 8 cm. 6, 9 cm., 10 cm., 11 cm. 5, 17 cm., 20 cm., et d'animaux adultes, séries colorées par le trichrome de Masson, le bleu de toluidine, l'azan ou l'éosine-bleu.

² Peut-être s'agit-il là d'ectomésenchyme, en raison de la formation ultérieure à ses dépens de cellules pigmentaires.

le sinus caverneux. Le développement de ce vaisseau veineux s'effectue aux dépens des foyers hématopoïétiques dont les éléments sont entraînés dans sa cavité au fur et à mesure que celle-ci s'étend. L'extension de cette cavité veineuse s'effectue tant que subsistent des foyers d'hématopoïèse, en respectant au cours de cette évolution, capillaires et éléments nerveux. Quant à cette hématopoïèse, elle persiste au niveau du réseau admirable carotidien, jusqu'au moment où se différencie autour de chaque capillaire une couche plus ou moins épaisse de mésenchyme formée de cellules arrondies ou allongées disposées en un petit nombre de strates annulaires; par places, cependant, l'hématopoïèse se ralentit et cesse seulement lorsque la couche péri-vasculaire de mésenchyme se différencie en une masse compacte, origine de la media, aux dépens des couches les plus internes de l'enveloppe mésenchymateuse. Quelques rares foyers d'hématopoïèse persistent encore alors que l'organisation générale du réseau admirable carotidien est depuis longtemps achevée. Pendant toute cette évolution, d'autre part, apparaissent successivement dans la paroi des vaisseaux du réseau admirable, deux éléments nouveaux, des cellules adipeuses et des mélanocytes; les premières n'ont qu'une existence transitoire puisqu'on ne les observe plus après terme, les secondes au contraire persistent chez l'adulte.

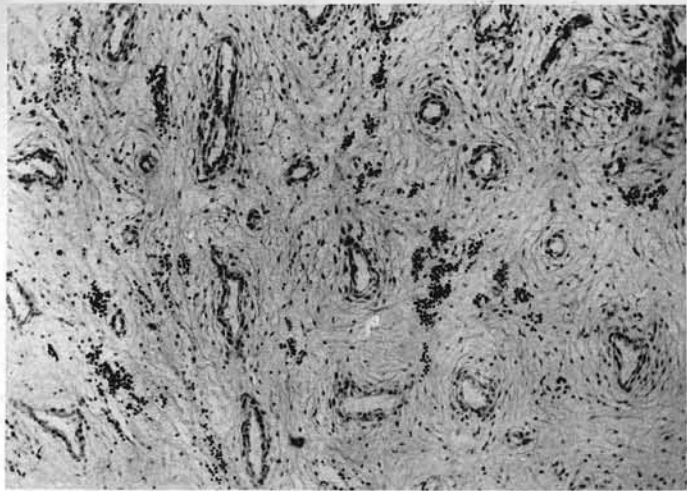
Le mésenchyme juxta-hypophysaire apparaît, par conséquent, capable de modifications très diverses; il est d'abord angiopoïétique, il est ensuite hématopoïétique. Cette hématopoïèse est efficace, puisque les éléments sont utilisés et entraînés dans le torrent circulaire; elle est, d'autre part, importante, très différente de celle que l'on peut observer chez les mêmes espèces à un stade de développement plus avancé, dans la dure-mère et dans la capsule hypophysaire; en ces deux points, en effet, se forment autour des vaisseaux quelques foyers d'hématopoïèse limités, dont les éléments paraissent dégénérer et en tout cas n'arrivent que peu nombreux dans la circulation. (Certains éléments peuvent d'ailleurs émigrer ailleurs que dans les vaisseaux; il n'est pas rare d'observer chez le Veau des mégacaryoblastes paraissant provenir de la capsule hypophysaire, dans les cordons cellulaires les plus superficiels du lobe antérieur de l'hypophyse). A cette hématification dont le réseau admirable est le siège, fait suite une longue période pendant laquelle apparaissent, en nombre considérable, des cellules adipeuses destinées à disparaître. Cette élaboration successive d'éléments du sang et de graisse rappelle ce qui a été observé au niveau d'autres organes hématopoïétiques (moelle osseuse, corps caverneux des mammifères pendant leur histogénèse - VERNE et TURCHINI). L'existence de cellules pigmentaires, au contraire, quoique signalée, n'est pas la règle au niveau d'une région

d'hématopoïèse. Le pigment dont ces éléments sont chargés, provient-il de la dégradation de substances albuminoïdes au cours de l'hématopoïèse, ou est-il sans relation avec la formation du sang, c'est ce qu'il n'est pas actuellement possible de décider.

Laboratoire d'histologie de la Faculté de Médecine de Nancy.

LEGENDES DE LA PLANCHE

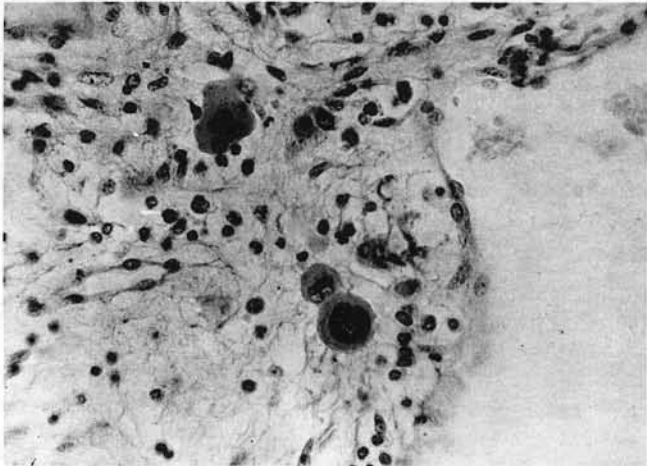
1. — Aspect du réseau admirable carotidien chez un embryon de Porc de 10 cm. Le réseau admirable, à ce stade, est formé de capillaires situés dans le mésenchyme juxta-hypophysaire et séparés par de nombreux foyer d'érythropoïèse. Panphot Leitz: oculaire 10, objectif 5. Fix.: Zenker. Coupes 5 μ . Color.: Azan.
2. Mégacaryoblastes et cellules granuleuses dans le mésenchyme juxta-hypophysaire au voisinage de la cavité du futur sinus caverneux, chez un embryon de Porc de 10 cm. Panphot Leitz: oculaire 10, objectif 7. Fix.: Zenker. Coupes: 5 μ . Color.: Azan.
3. Extension du sinus caverneux aux dépens d'un foyer d'érythropoïèse du réseau admirable carotidien. Embryon de Porc de 17 cm. Panphot Leitz: oculaire 10, objectif 7. Fix.: Zenker. Coupes: 5 μ . Color.: Azan.
4. Lobule adipeux dans la paroi d'une artère du réseau admirable carotidien. Embryon de Veau de 40 cm. Panphot Leitz: oculaire 10, objectif 4. Fix.: Bouin. Coupes: 10 μ . Color.: Mallory.
5. Cellules pigmentaires dans la paroi d'une artère du réseau admirable carotidien. Embryon de Veau de 45 cm. Fix.: Formol. Coupes: 5 μ . Color.: bleu de toluidine.
6. Mégacaryoblaste dans les cordons cellulaires superficiels du lobe antérieur de l'hypophyse. Embryon de Veau de 18 cm. Fix.: Zenker. Coupes: 5 μ . Color.: Azan.



I

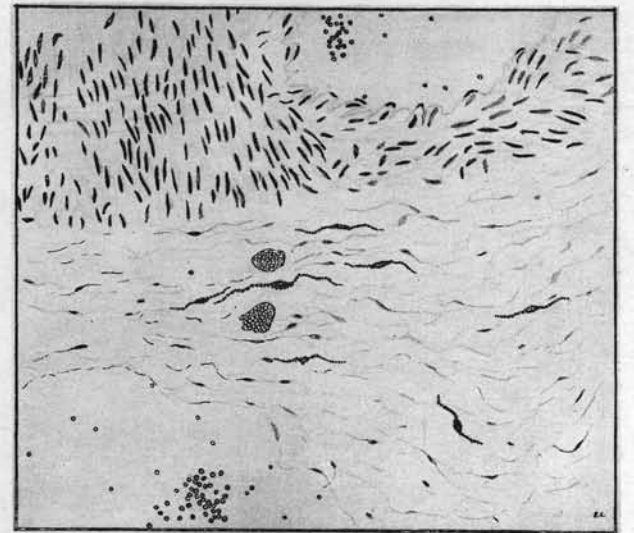


4

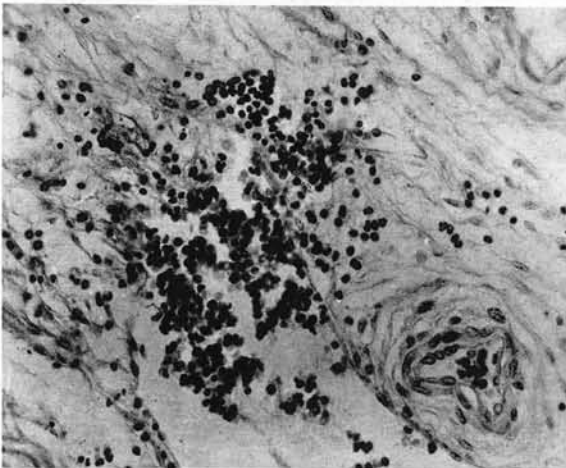


2

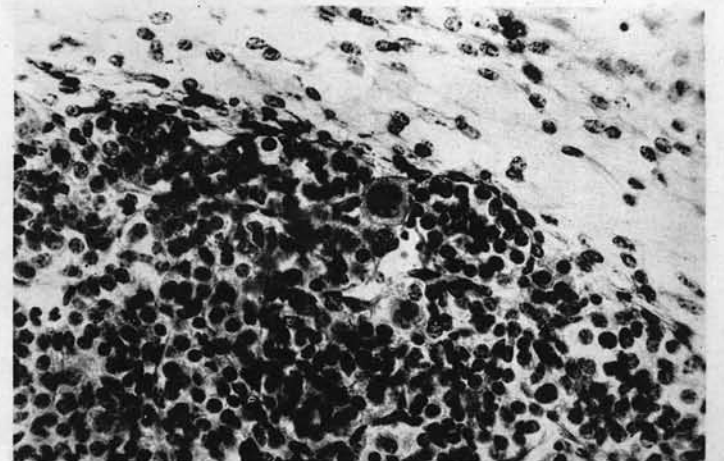
1



5



3



6

SUR L'AGE DES SABLES DE STOCKEM

(Province du Luxembourg Belge)

par Pierre-L. MAUBEUGE

Les sables siliceux blancs, très purs, couronnant la colline de Stockem (à l'W d'Arlon), ont déjà retenu l'attention des géologues.

Ces sables réputés sans fossiles, dépourvus de stratification nette du moins sur une certaine épaisseur à leur sommet, ont été assimilés aux « Sables et grès de Virton » (Virtonien sup. = Lotharingien) par la plupart des auteurs belges. Cependant, en 1912, LOHEST, puis en 1926, V. VAN STRAELEN¹⁻², ont émis des doutes sur cette assimilation. M. VAN STRAELEN pensait que ce dépôt est d'âge néozoïque, plus précisément pliocène, et d'origine continentale, non éolien. Aucune preuve décisive ne vient étayer cette opinion nouvelle.

Cependant, quelques indices permettaient à ces deux auteurs de se faire leur opinion originale. Les relations stratigraphiques certaines des sables gréseux blancs avec les sables et grès du Virtonien daté, sont inconnues. Leur continuité stratigraphique n'est pas évidente ni démontrée. Pétrographiquement, les deux horizons présentent des différences considérables.

L'absence de fossiles, — admise jusqu'ici —, dans cette formation, pouvait laisser prévoir que la solution définitive de ce problème serait longuement retardée, faute de coupes géologiques montrant les rapports des deux horizons sableux.

Or, j'apporte ici des preuves de la présence de fossiles dans les sables de Stockem. Ces fossiles n'ont cependant pas permis de régler la question de l'âge de ces sables. Ils semblent pourtant apporter un argument en faveur de l'opinion de LOHEST et VAN STRAELEN.

M. E.-P. FOUSS, Professeur à l'Ecole Normale de Virton, attirera l'attention de ses élèves sur cette formation; et il eut ainsi la chance rare de voir l'un d'entre eux lui découvrir en place dans les sables de Stockem, sur la colline de ce nom, une mâchoire de Poisson. Malheureusement, cette pièce unique a été détruite pendant le bombardement de Virton en 1940, ce qui rend impossible, faute de photographie, toute détermination.

D'après les renseignements que m'a fourni aimablement M. FOUSS, il pourrait s'agir d'un reste de Poisson tertiaire. Le fragment d'un maxillaire inférieur de Squalé, d'environ un décimètre et demi se

perdait dans le sable enrobant. La substance osseuse était assez friable. Mais les dents bien conservées, de grande taille, triangulaires, portaient les petites indentations caractéristiques des dents de Squales. De telles formes sont courantes dans les terrains tertiaires.

L'âge tertiaire des sables de Stockem semblerait donc vraisemblable si l'on se base sur cette pièce.

Or, en compagnie de M. E-P. FOUSS et de M. le D^r J. VERBRUGGE, j'ai découvert dans la sablière des buttes de tir de Stockem, des bancs de lumachelle à quelques mètres du fond de l'exploitation.

Les coquilles constituant cette lumachelle sont à l'état de vides ou de moules internes, de très mauvaise conservation, par conséquent indéterminables spécifiquement. Les lamellibranches semblent y être exclusivement représentés. J'ai noté l'existence d'un *Chlamys* que je n'ai pu rapprocher par son contour d'aucune forme liasique. En outre, j'ai noté aussi la présence de Vénéridés (*Venus* ?). Tout ceci, malheureusement, ne fournit pas de données certaines sur l'âge de la couche. Ces genres existent aussi bien au Jurassique que pendant l'ère tertiaire.

Par leur faciès — mais cela a-t-il une signification ? — ces bancs de lumachelle évoquent ceux du Lias gréseux du Luxembourg et de la Belgique. Seules les faunes elles-mêmes, ici indéterminées, fourniraient des données certaines.

Des formations en tous points identiques aux sables des buttes de Stockem se trouvent en bien des points dans la province du Luxembourg belge.

M. FOUSS m'a signalé un bel affleurement à mi-distance de Croix-Rouge, à Croix-de-Fer, chemin d'Ethe à Croix-Rouge, non loin du chemin de fer de Marbehan (feuille 222 de la carte géologique de la Belgique). Cette petite sablière montre à cet endroit comme à Stockem un sable, ici un peu plus jaunâtre, altéré en surface, formant un sol identique à celui des dunes. Une couverture de bruyères, très dense, et un terreau épais de « terre de Bruyère » rappellent les buttes de Stockem. De plus, du fer fort siliceux est ici également à divers stades de sa formation, au contact de la « terre de Bruyère ». Il est seulement en petites plaquettes alors qu'à Stockem il est en blocs parfois énormes.

Enfin, on voit ici comme dans les 2/3 inférieurs de la sablière de Stockem des lignes jaune-rouille, irrégulières, grossièrement horizontales, dessinant une sorte de stratification sur le front de taille. A Stockem, ces traînées ont en moyenne 10 cm. d'épaisseur.

L'aspect de formation éolienne des affleurements sur une certaine épaisseur à leur sommet, est donc dû à une altération superficielle.

L'origine marine des Sables blancs de Stockem est donc ici dé-

montrée. Quand à leur âge il n'est pas fixé avec certitude, des présomptions sur un âge tertiaire sont à retenir.

¹ M. LOHEST. — C. R. de la Sess. extr. de la Soc. belge de Géol., tenue à Arlon et à Florenville, du 16 au 20 sept. 1911. *Bull. Soc. belge de G. P. et H.*, t. 25, (1911), 1912, Mém., p. 321.

² V. VAN STRAELÉN. — C. R. de la session extr. de la Soc. Géol. de Belg., à Libramont et à Arlon, du 4 au 8 sept. 1926. *Annales Soc. Géol. Belg.*, 1926, t. 49, p. B 372-B 373.

QUELQUES DONNÉES STRATIGRAPHIQUES SUR LE LIAS DE LA HAUTE-MARNE DES VOSGES ET DU SUD DE LA MEURTHE-ET-MOSELLE

(Note préliminaire)

par Pierre-L. MAUBEUGE

Bien des obscurités subsistent encore en ce qui concerne nos connaissances sur le Lias des départements lorrains et limitrophes. Le travail synthétique de M. G. CORROY¹ sur le seuil de Langres n'a fait que mettre en évidence ces lacunes. Ce n'est que tout récemment que M. G. GARDET² a pu fournir d'intéressantes précisions sur la stratigraphie du Lias du Sud du Plateau de Langres.

Je résume ici quelques-unes de mes nombreuses observations sur le même sujet. Les conclusions d'ensemble seront développées ailleurs.

I. — *Infralias et Lias inférieur de la région de Merrey:*

Les fouilles du pont du chemin de fer sur le Flambart ont traversé (de h. en b.): 0 m. 40 terre végétale — 2,000 terre argileuse grise (« Calcaire à Gryphées » altéré) — 2,40 argile bleuâtre claire plastique (Hettangien ? ou Rhétien ?) — 1,50 argile rouge (Rhétien supérieur : « Marnes de Levallois ») — 0,50 argile grise schistoïde — puis grès (Rhétien).

Près de Colombey-lès-Choiseul, ces mêmes marnes bleues claires plastiques, bien différentes des marnes schistoïdes rhétiennes et des

¹ G. GORROY. — Etude stratigraphique et tectonique des régions Nord du seuil de Bourgogne... etc. *Annales Fac. Sc. Marseille*, 1934.

² G. GARDET. — Lias et Bajocien du Sud du Plateau de Langres. *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, N° 216, T. XLV, 1944-1945, p. 33-50.

marnes sinémuriennes ou hettangiennes, portent les bancs calcaires et marneux hettangiens bien datés (*Schlotheimia*). Elles passent d'une façon continue aux « Marnes de Levallois ». Aucun caractère géologique ou paléontologique ne permet de fixer leur âge avec certitude.

2. — Lotharingien:

a) Sa partie inférieure marneuse, équivalent des « Marnes à Hippodidium » de Lorraine, jusqu'ici n'a jamais été caractérisée paléontologiquement. Or partout, de Torcenay (Haute-Marne) (voie ferrée) à Frenelle-la-Grande (Vosges, au Sud de la côte de Sion), ces marnes gris-bleuâtres à ovoïdes ferrugineux à couches concentriques sont bien caractérisées par *Promicroceras planicosta* Sow., entre autres Ammonites.

b) Le Lotharingien supérieur: est très mal connu jusqu'ici. Région de Merrey, c'est un calcaire brun grisâtre ou gris bleuâtre, clair, dur, scintillant, par places riche en lamellibranches. Il s'altère facilement, devenant ocreux: mais ce n'est pas le faciès typique du « Calcaire ocreux » lorrain. L'horizon est riche en *Gryphea obliqua*; il contient des *Oxynotoceras* du groupe de *oxynotum* Qu. et des *Echioceras* du groupe de *raricostatum* Ziet. Ce calcaire repose directement sur les marnes à *Prom. planicosta*.

3. — Pliensbachien:

Carixien: Je n'ai pas pu déceler de limite nette avec la formation précédente. Peut-être une passée plus marneuse indiquerait un nouveau cycle de sédimentation. L'étage est représenté par un calcaire très marneux grisâtre à gris-jaunâtre clair, s'altérant en jaunâtre; il est riche en Bélemnites et Ammonites: *Prod. Davœi* Sow., *Lyt. fimbriatum* Sow., *Androg. capricornu* Schl., *Bech. Bechei* Sow.

Ces deux couches 2b et 3 ont ensemble, près de la gare de Merrey, environ 2 m. 50 au minimum, dont au moins 1,50 pour le calcaire lotharingien. Les calcaires carixiens passent à des marnes grises plastiques à Bélemnites, de l'horizon à *Amaltheus margaritatus*.

Ce Lotharingien calcaire et ce Carixien se trouvent encore bien individualisés et très fossilifères dans la région de Chatenois (Vosges). Le « Calcaire à *Prod. Davœi* » y est riche en *Beaniceras* et *Androgynoceras* (*A. capricornu* et autres espèces).

Ces horizons existent encore fossilifères (Ammonites de zones) dans la région située au Sud de Frenelle-la-Grande (Vosges).

Le dernier affleurement de « Calcaire ocreux » à faciès caractéristique que j'ai pu constater se trouve à Praye-sous-Vaudémont. A

Courcelles en Xaintois, le changement de faciès du Lotharingien supérieur, calcaire, est déjà réalisé.

Dans la région de Hammeville (M.-et-M., NW de Vézelize), l'horizon de base du Carixien a un faciès calcaire grisâtre et bleuâtre, s'altérant en jaune, très riche en Ammonites (*Lyt. fimbriatum* Sow., *Liparoceras*, *Androg. capricornu* Sow., *Androg. maculatum* Y. et B. et nombreuses autres espèces de ce genre.

Le point le plus rapproché où j'ai pu aborder l'étage est au Mauvais Lieu près de Richardménil (M.-et-M.). Il y est siliceux: on est en présence de calcaire marneux sableux très riche en Ammonites et autres fossiles. Ce faciès s'étend jusqu'à la région de la Seille (Moselle). De très belles coupes ont entamé ces calcaires près de Saulxures-lès-Nancy³.

En Haute-Marne et dans les Vosges, ces deux couches 2b et 3, mais surtout la première, contiennent des taches phosphatées blanchâtres; certains fossiles ont un remplissage phosphaté. La destruction de ces couches libère des nodules phosphatés dans des limons; ces formations ont été exploitées en de nombreux points jusqu'au début de ce siècle.

4. — *Lias supérieur*:

Base du *Whitbien*: le contact de l'étage avec le « Grès médioliasique » m'a fourni, des Vosges au Luxembourg, matière à des conclusions paléogéographiques du plus grand intérêt. J'ai déjà signalé⁴ des remaniements au contact des deux formations dans la région Sud de Nancy. En général, dans tout l'Est de la France, une lacune stratigraphique existe à la base du Yeovilien, correspondant à la zone à *Dactylioceras semicelatum* Simpson des auteurs anglais (épiboles *semicelatum-tenuicostatatum* et *acutum*). Cette lacune est très difficilement décelable. Cependant, par endroits, il subsiste des lambeaux respectés ou des restes remaniés de cet horizon non encore signalé dans l'Est (et, je crois, même en France)⁵.

³ C'est fort probablement cette formation que M. G. GARDET a rencontrée en 1935. G. GARDET: Sur un horizon gréseux de la base du Domérien lorrain. *Bull. Soc. Sc. Nancy*, N° 9, Nov. 1946, p. 3-5.

⁴ P.-L. MAUBEUGE. — La base du Toarcien aux environs de Nancy. *Bull. Soc. Sc. Nancy*, p. 4, N° 3, 1945.

⁵ MM. CORROY et GÉRARD ont signalé l'existence de *Dactylioceras semicelatum* dans le Toarcien moyen (« Zone à *Hildoceras bifrons* ») de la région de Nancy. La présence en Lorraine, et la position stratigraphique de cette Ammonite ne suscitent aucune réflexion chez les deux auteurs (p. 203, *B. S. G. F.*, 5 S., t. 3, 1933). Les quelques représentants de cette espèce déterminés par M. le Colonel GÉRARD avaient été recueillis par GAIFFE, ROUBALET, et probablement F. LEBRUN. Au cours de son considérable travail de détermination des maté-

A Chatenois (Vosges) l'horizon à *D. semicelatum* est représenté par de minces sédiments fossilifères. Il faut remonter plus au Nord jusque dans la région de Nancy pour le retrouver. Il semble non conservé dans la partie septentrionale de la Lorraine, au Luxembourg et en Belgique.

En résumé, le Lias de la Haute-Marne et des Vosges apparaît comme aussi complet stratigraphiquement que celui de Lorraine. Un travail d'ensemble détaillé apportera bientôt de nombreux documents à ce propos.

Au point de vue cartographique, les feuilles de Langres et Mirecourt au 1/80.000^e semblent avoir exagéré, au détriment du Pliensbachien, la surface occupée par le Sinémurien. La rectification est importante pour les interprétations du relief dans leurs relations avec la nature des couches.

riaux lorrains, M. le Colonel GÉRARD n'a pas été frappé par la gangue de ces fossiles et leur remplissage. Il ne peut y avoir un seul doute sur le fait que ces fossiles proviennent de l'horizon inférieur aux « Schistes cartons ». Les fossiles en question se trouvent dans les collections du Laboratoire de Géologie de Nancy.

Les deux auteurs citent la présence de *Dactylioceras semicelatum* dans la région de Châtenois (Vosges). Je n'ai malheureusement pas pu examiner l'échantillon en question. La détermination est suspecte, quand on examine la liste d'Ammonites citées comme recueillies avec cette espèce (p. 204).

SÉANCE DU 9 OCTOBRE 1947

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE
DU PROBLÈME DE LA TAUTOMÉRIE
DU 2-MÉTHYLBENZTHIAZOLE**

Première partie: Position du problème (fin) (1)

par J. METZGER

IV. — CONCEPTIONS MODERNES RELATIVES A LA STRUCTURE
DES CYCLES AROMATIQUES

Les formules classiques de structure moléculaire que la Chimie Organique utilise couramment — et dont nous avons déjà fait mention (1) — ne suffisent pas, dans bien des cas, à représenter correctement *toutes* les propriétés des molécules et principalement lorsqu'interviennent des liaisons multiples. Nous avons cité quelques-unes des difficultés rencontrées dans l'élaboration des formules de structure des cycles aromatiques et, en conclusion de notre précédente communication, nous avons admis la nécessité d'abandonner la représentation classique pour lui substituer un autre mode de représentation des liaisons qui permette de prévoir leur mobilité et traduise le caractère aromatique de certains cycles. C'est aux théories modernes de la valence que nous nous adresserons pour élucider ce problème de structure moléculaire.

A) NOTIONS DE BASE DES THÉORIES MODERNES

Le prodigieux essor de la « Physique mathématique » dans le domaine de notre connaissance de la structure intime des atomes est dû incontestablement à la naissance et au rapide développement de la Mécanique Ondulatoire¹. Initialement cantonnée dans le domaine de la spéculation pure, cette mécanique nouvelle s'est peu à peu révélée comme un outil extrêmement précieux pour la connaissance

¹ On trouvera dans « La Mécanique Ondulatoire des Systèmes de Corpuscules » de L. DE BROGLIE, Gauthier-Villars, (1939), un tableau d'ensemble de cette mécanique, de ses fondements, de ses méthodes.

des propriétés des éléments eux-mêmes et de leurs « relations » dans les molécules. C'est alors qu'est née la « Chimie mathématique »² dont nous allons donner un très bref aperçu.

1° *Position du problème de structure*: la molécule étant constituée de particules élémentaires (électrons négatifs et noyaux de divers atomes chargés positivement), on peut la considérer comme un système de corpuscules soumis à des interactions coulombiennes et obéissant aux lois de la Mécanique Ondulatoire. Un tel « système de n corps » possède, selon les résultats de la nouvelle mécanique, un certain nombre d'« états » énergétiques correspondant à des « configurations » spatiales particulières dont la plus stable, (état d'énergie minima), doit représenter l'état le plus probable de la molécule réelle. Bien plus, l'ensemble des molécules antagonistes qui participent à une réaction peut être envisagé du même point de vue et l'on devrait parvenir, par voie purement mathématique, à prévoir le cours et l'aboutissement d'une réaction quelconque. Malheureusement ces systèmes mécaniques présentent une telle complexité que, pour l'instant, on doit encore faire appel à des méthodes d'approximation et s'aider de résultats expérimentaux connexes.

2° *Aspect formel du problème*:³ on caractérise, en mécanique ondulatoire, un système à l'état quantique stationnaire n par sa *fonction d'onde* ψ_n (solution de l'équation d'onde) qui dépend en particulier des coordonnées spatiales et des moments de toutes les particules. La fonction d'onde ψ_0 de l'état fondamental de la molécule (d'énergie E_0 minima) se déduit de la fonction propre obtenue par résolution (généralement approchée) de l'équation de Schrödinger. La fonction propre ainsi obtenue permet d'évaluer l'énergie E_0 ⁴ de la molécule dont on a fixé la configuration *nucléaire*:

$$E_0 = \int \psi_0^* \mathbf{H} \psi_0 \cdot d\tau$$

L'énergie apparaît alors sous forme d'une fonction des distances internucléaires et permet ainsi, en cherchant à la rendre minima, d'atteindre la configuration nucléaire la plus stable.

² Voir « The Nature of the Chemical Bond » de L. PAULING, Cornell, 1945.

³ On consultera avec profit les opuscules « Mécanique quantique et Chimie. » de G. ALLARD, Hermann, (1934), et « La Chimie Théorique et ses rapports avec la Théorie Corpusculaire moderne » de R. POTIER et R. DAUDEL, Hermann, (1943).

⁴ L'astérisque indique la quantité imaginaire conjuguée de ψ_0 ; \mathbf{H} est l'Hamiltonien du système; l'intégrale est étendue à tout l'espace de configuration.

D'autre part, la fonction d'onde partielle ψ de l'un quelconque des électrons est telle que, par définition, l'expression :

$$\psi^* \psi \cdot d\tau$$

représente la probabilité de présence de cet électron dans le volume $d\tau^5$. On peut de la même manière tirer de ψ_0 l'expression de la densité électronique en un point quelconque de la molécule.

On peut ainsi atteindre la configuration nucléaire et la répartition électronique.

3° *Relation entre structure calculée et structure réelle*: Ces quelques considérations théoriques ne laissent pas apparaître de relation évidente entre les fonctions d'onde des molécules et la représentation schématique que les chimistes donnent de celles-ci. Nous allons voir comment on peut confronter ces deux manières d'envisager la structure des molécules et quelles déductions importantes on peut en faire.

A l'aide de diverses méthodes d'approximation que nous décrirons plus loin, on peut attribuer à un schéma de valence quelconque une fonction d'onde approchée que l'on appelle *fonction d'onde du schéma* (ou mieux *fonction de valence du schéma*). Cette fonction de valence, n'étant pas une fonction propre de l'équation de Schrödinger, ne représente pas la molécule dans son état fondamental ψ_0 . Si cependant une fonction de valence est suffisamment proche de ψ_0 , on peut alors admettre que le schéma qui lui correspond représente correctement l'état de la molécule. Si, au contraire, (et ce cas est fréquent) une *combinaison linéaire et normée* de plusieurs fonctions de valence se rapproche plus de ψ_0 que chacune d'elles prise séparément, alors la molécule ne peut plus être représentée par un schéma unique, mais bien par une superposition pondérée des schémas correspondants: dans ce cas on dit qu'il y a *mésomérie* entre les divers états valentiels *fictifs* de la molécule⁶.

4° *Méthodes d'approximation utilisées*: avant de nous étendre un peu plus longuement sur la notion fondamentale de mésomérie, décri-

⁵ En intégrant cette expression pour tout l'espace, on doit retrouver l'unité puisque cette *probabilité* devient alors la *certitude* de trouver l'électron dans le volume tout entier :

$$\int \psi^* \psi \cdot d\tau = 1$$

C'est ce qu'on appelle la *condition de normalisation*.

⁶ Lire le très intéressant compte rendu des réunions d'étude et de mise au point tenues sous la présidence de L. DE BROGLIE et intitulé « La Mésomérie », Edit. de la Revue d'Optique Théo. et Instrum., (1947).

vons très succinctement les méthodes d'approximation utilisées pour construire les fonctions de valence⁷.

a) Méthode des Liaisons de Valence: on cherche à construire une fonction qui sera une solution approchée de l'équation de Schrödinger, en opérant certaines simplifications. Le ou les paramètres figurant dans l'expression de cette fonction se retrouvent dans l'intégrale donnant l'énergie de la molécule. On choisit alors ces paramètres pour que l'énergie soit minima. Ces paramètres suffisent à déterminer la structure moléculaire.

La simplification que l'on opère dans la méthode des liaisons de valence est la suivante: on sait que une liaison qui unit deux atomes d'une molécule est due à « l'accouplement » de deux électrons: on découpera alors la molécule en tronçons plus simples (p. ex. en ses atomes) par « séparation des paires d'électrons » qui formaient les liaisons; on étudiera séparément ces différents tronçons en vue de déterminer leurs fonctions d'onde atomiques. Pour ce faire, on utilise généralement avec de bons résultats la méthode du « champ self-consistent de Hartree »⁸. En possession de ces fonctions d'onde atomiques, on construira la fonction de valence du schéma adopté comme somme de produits de fonctions d'onde atomiques. On néglige ainsi certaines interactions, entre les particules des différents atomes, qui modifient certainement les fonctions d'onde atomiques lors du regroupement, mais on se limite à l'approximation que ces fonctions d'onde demeurent inchangées. L'énergie de la molécule s'exprime ainsi comme la somme de termes de Coulomb et d'échange⁹, fonctions du schéma de valence. Il suffit alors de réitérer l'accouplement des fonctions d'onde atomiques selon tous les autres schémas de valence possibles (choisis en se guidant de résultats expérimentaux). Il reste enfin à déterminer le schéma ou la combinaison linéaire et normée de schémas qui rend minima l'énergie résultante de la molécule. Remarquons que les fonctions d'onde atomiques qui entrent en jeu dans ce processus ne sont pas nécessairement celles des *atomes* dans leur état fondamental, mais que des schémas ioniques participent très souvent à l'état global mésomère. C'est cette méthode que HEITLER et LONDON (2) ont les premiers appliquée à l'étude de la molécule d'hydrogène (en ne tenant d'ailleurs pas compte des schémas ioniques).

⁷ Se reporter pour plus de détails à « The quantum Theory of Valency » de W. G. PENNEY, Methuen's Monographs, Londres, (1935).

⁸ Voir « La méthode du champ self-consistent » de L. BRILLOUIN, Hermann, (1933).

⁹ L'énergie d'échange n'est pas prévue par la théorie classique. Elle peut correspondre, selon son signe, à une répulsion s'ajoutant à la répulsion coulombienne classique ou à une attraction corrigeant ou même dépassant cette répulsion.

b) Méthode des Orbites Moléculaires: cette méthode part d'un principe très différent de celui qu'utilise la méthode précédente. On suppose ici que la molécule étant privée de tous ses électrons, ces derniers sont introduits l'un après l'autre dans un champ de potentiel qui possède la symétrie de l'infra-structure nucléaire et que l'on a choisi « self-consistent », pour tenir compte, lors de l'introduction de chaque électron, simultanément de l'action des noyaux et de celle de tous les autres électrons. En raison de la *dégénérescence du spin* (due à un principe d'exclusion analogue à celui de Pauli) chaque « orbite » moléculaire ne peut absorber que deux électrons. On sature ces dernières jusqu'à épuisement du nombre d'électrons. Initialement développée par BLOCH (3) dans une étude des électrons de conductibilité des métaux, cette méthode a été améliorée et appliquée par F. FUND (4) et LENNARD-JONES (5) aux molécules diatomiques, étendue par MULLIKEN (6) aux molécules polyatomiques et c'est E. HUCKEL (9) qui, le premier, l'a utilisée dans l'étude de la liaison éthylénique, sur laquelle nous reviendrons.

Avant de terminer cet aperçu, malheureusement trop bref, sur les notions fondamentales des théories modernes, disons rapidement quelques mots de ce qu'on appelle « hybridation des orbites »¹⁰. L'étude des atomes polyvalents, et en particulier de l'atome de carbone, pose le problème capital que nous allons résumer. Dans l'atome de carbone isolé, les quatre électrons de valence ne sont pas équivalents: l'un d'entre eux est un électron $2s$ (nombre quantique principal $n = 2$, nombre quantique azimutal $l = 0$), les trois autres étant des électrons $2p$ ($n = 2$, $l = 1$); or les fonctions d'onde partielles de ces quatre électrons sont profondément différentes: celle d'un électron $2s$ possède une symétrie sphérique, celle d'un électron $2p$, une symétrie axiale et les axes de symétrie des trois fonctions d'onde $2p$ (soit $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) forment une trièdre trirectangle. On peut ainsi se demander par l'intermédiaire de quelle orbite sera réalisée chacune des liaisons de l'atome de carbone dans les composés tétravalents de cet élément, ou encore comment on peut expliquer l'équivalence des quatre atomes d'hydrogène du méthane. C'est la théorie de l'hybridation des orbites due à SLATER et PAULING (7), qui permet de répondre à ces questions: par suite d'interactions atomiques, (intra-moléculaires), la quantification en orbites s et p , valable pour l'atome isolé, s'efface pour laisser la place à un état résultant de la combinaison linéaire des orbites de l'atome isolé. On constate que l'atome de carbone, à l'état combiné tétravalent, possède toujours bien la configuration globale sp^3 , mais que ses électrons de valence se pré-

¹⁰ Voir « The Nature of the Chemical Bond » de PAULING, p. 81-92.

sentent comme localisés dans quatre domaines résultant des combinaisons suivantes :

$$\frac{1}{2} (s + p_x + p_y + p_z) \quad ; \quad \frac{1}{2} (s + p_x - p_y - p_z)$$

$$\frac{1}{2} (s - p_x + p_y - p_z) \quad ; \quad \frac{1}{2} (s - p_x - p_y + p_z)$$

qui se traduisent par quatre domaines possédant chacun une symétrie de rotation autour d'un axe passant par l'un des sommets d'un tétraèdre régulier et par le centre de ce tétraèdre, lui-même occupé par le noyau. La « force de liaison » de chacune de ces orbitales hybrides étant supérieure à celle des orbitales *s* ou *p* prises séparément. Cette théorie de l'hybridation est très fructueuse, car elle explique que la configuration tétraédrique du carbone méthanique soit la plus stable et conduit à l'importante notion de la valence dirigée.

5° *La Mésonérie*: revenons sur un autre aspect de la notion de mésonérie introduite plus haut lors de l'interprétation chimique des résultats de la mécanique Broglienne des corpuscules. Nous avons vu (1) que dans l'étude du noyau benzénique, on ne pouvait pas représenter le comportement de ce cycle d'une manière satisfaisante par une seule formule mais que, suivant les cas, on devait utiliser telle formule de Kékulé ou telle autre de Dewar... Toutes ces représentations symboliques ne diffèrent que par la position des traits de valences multiples, donc par la répartition des électrons de liaison double (généralement désignés sous le nom d'électrons π) sans qu'il y ait de déplacement d'atomes. On a alors affaire à une *structure réelle unique* qui est *intermédiaire* entre celles des formules limite fictives envisagées. On dit que le Benzène, p. ex., est *mésomère* (ou en *résonance* suivant PAULING) entre les structures fictives classiques. Ce phénomène, caractéristique des cycles aromatiques, est très général et se rencontre dans la plupart des cas où l'interprétation des propriétés d'un composé nécessite l'emploi de plusieurs schémas de valence se distinguant uniquement par l'arrangement des liaisons.

Notons de suite que l'état de mésonérie n'est pas un simple compromis formel entre plusieurs structures possibles, mais bien une réalité tangible, se traduisant par un *effet énergétique* mesurable (8).

Signalons également les différences qui existent entre mésonérie, tautomérie et isomérisation :

— il y a *Mésonérie pure* lorsque la structure réelle *unique* peut

être représentée par plusieurs formules ne se distinguant que par la position des liaisons, sans modification des positions des atomes ;

— il y a *tautomérie pure* lorsque la structure réelle est *multiple*, c'est-à-dire représentée par plusieurs formules se distinguant en particulier par la position des atomes et *en équilibre* entre elles ;

— il y a *isomérisie pure* lorsque la structure réelle se décompose en plusieurs structures *nettement séparées*, représentées par plusieurs formules se distinguant par la position des atomes, mais *indépendantes* les unes des autres.

On rencontre le plus souvent une superposition de deux de ces états purs.

Pour terminer cet exposé général, citons les conditions que doivent remplir les structures limite pour pouvoir participer à l'état mésomère :

a) Condition énergétique : l'effet de mésomérisie est d'autant plus accentué que les formules limite fictives qui y participent ont des *énergies* (calculées) plus *voisines* et l'énergie interne de la molécule réelle mésomère est toujours inférieure à celle de la structure plausible la plus stable. L'effet énergétique est maximum lorsque les structures fictives sont identiques (formules kékuléennes du benzène).

b) Condition magnétique : il ne peut y avoir mésomérisie qu'entre des structures possédant le *même nombre d'électrons non appariés*, (ou électrons célibataires). Cette condition découle du fait que si le nombre des électrons célibataires est différent dans deux schémas de valence (spins résultants différents), les fonctions de valence de ceux-ci sont orthogonales et l'énergie d'échange (qui fait intervenir le produit de ces fonctions) est nulle, interdisant ainsi toute possibilité de mésomérisie.

c) Conditions géométriques :

— il faut que les positions des atomes dans les diverses structures limites soient les mêmes (en ne tenant pas compte de la modification de la distance interatomique lorsqu'on passe d'une liaison simple à une liaison multiple) ;

— règle de coplanéité : la participation à un état mésomère est interdite à toute formule qui ne représente pas une *organisation plane des atomes*. Cette dernière proposition est extrêmement fertile et son inverse a permis d'élucider de nombreux problèmes de structure principalement dans le domaine des radicaux libres et de certains colorants salins.

B) LES COMPOSÉS AROMATIQUES

Nous allons examiner, à la lumière des considérations générales que nous venons de résumer, les grandes lignes du problème de structure de la liaison double aromatique.

1° *Liaison double éthylénique*: une liaison double à caractère éthylénique reliant deux atomes A et B est construite en superposant:

— une liaison simple constituée par la mise en commun par A et B d'une paire d'électrons σ (nombre quantique magnétique $m = 0$), localisés entre A et B,

— et une liaison plus lâche, d'un autre type, engendrée par la mise en commun par les deux atomes d'une paire d'électrons π ($m = \pm 1$), beaucoup moins fortement localisés, et dont le domaine de présence probable entoure l'ensemble A-B. C'est à ces électrons π que l'on attribue le caractère d'insaturation et de réactivité spéciale de la liaison éthylénique.

Cette superposition peut d'ailleurs être effectuée de plusieurs manières (accouplement symétrique et antisymétrique des spins électroniques), et l'état réel de la liaison double résultante est mésomère à un certain degré. L'étude de la molécule d'éthylène a été faite par E. HUCKEL (9) à l'aide des deux méthodes d'approximation déjà citées.

2° *Liaison double aromatique*: si les deux atomes A et B de tout à l'heure font partie d'un cycle tel que le benzène (ou plus généralement d'une molécule aromatique), on constate que la liaison double qui les unit a perdu certaines de ses propriétés et simultanément acquis des caractères nouveaux spécifiques. En particulier,

— elle a perdu son caractère d'insaturation,
— son incrément magnétique a changé de signe,
— elle a acquis une propriété fondamentale des molécules aromatiques: la *stabilité*. C'est précisément au caractère particulier des liaisons doubles de ces composés que l'on attribue cette profonde modification de leurs propriétés. Pour plus de simplicité, nous raisonnerons sur le cas du benzène: nous allons essayer de construire cette molécule selon les conceptions modernes de la valence. Les douze atomes qui forment le benzène sont tous *coplanaires*

— les 6 atomes de carbone constituent un hexagone régulier engendré par 6 liaisons σ ,

— les 6 atomes d'hydrogène sont liés chacun à un atome de carbone par l'intermédiaire d'une liaison σ dont la direction passe par le centre de symétrie de la figure. Il reste maintenant à placer 6 électrons π apportés par les 6 atomes de carbone. En couplant deux à deux ces six électrons de différentes manières, la théorie classique

obtenait les diverses formules de structure que nous avons décrites (I). La théorie moderne des cycles aromatiques envisage tout différemment le problème: ces électrons ne sont plus couplés deux à deux mais ont une très grande *mobilité* et se déplacent sur une large « orbite » de dimensions voisines de celles du cycle lui-même. Remarquons que cette représentation parfaitement symétrique correspond à une molécule de benzène isolée (dans son état fondamental), mais que sous l'influence de causes extérieures telles que les réactifs chimiques, la répartition des électrons π perd sa symétrie et c'est pourquoi une molécule aromatique peut réagir sous différentes formules de structure lorsqu'on fait varier la nature des molécules antagonistes¹¹.

Nous comprenons à présent la raison pour laquelle la molécule aromatique ne peut pas être représentée par une structure de valence unique où les doubles liaisons seraient en quelque sorte *figées*. Nous rejoignons du même coup la notion d'état réel intermédiaire ou mésomère:

3° *Cas des hétérocycles*: on a constaté que le caractère aromatique des monocycles ne dépendait pas du nombre de leurs chaînons ni de la nature de leurs atomes, mais bien du nombre *six* des électrons π qui créent l'état mésomère en stabilisant la molécule. Cette propriété du « sextet aromatique » de ROBINSON donne une explication de l'existence chez les hétérocycles de certains attributs du benzène. Il suffit, pour que ces propriétés se manifestent, que le cycle soit susceptible de « mobiliser » librement six électrons sur son pourtour.

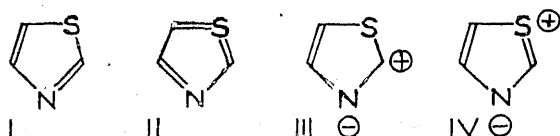
C) LE CYCLE THIAZOLIQUE

En possession de ces quelques données sur l'interprétation du caractère aromatique, voyons succinctement ce que l'on peut penser du cycle thiazolique qui nous intéresse et plus particulièrement de la molécule de 2-méthylbenzthiazole. Nous limiterons ce dernier paragraphe à un aperçu très superficiel, nous réservant de développer prochainement, dans une note globale, l'étude qualitative et quantitative de cet hétérocycle actuellement en cours.

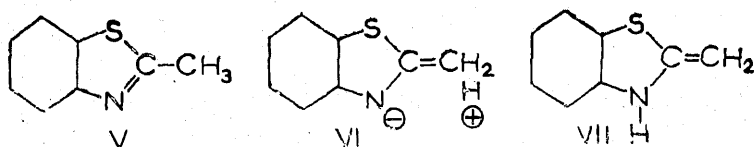
On rencontre dans le noyau thiazolique les principales propriétés spécifiques du caractère aromatique (stabilité, orientation, dans les dérivés monosubstitués, des substitutions ultérieures...), ce qui conduit à penser que l'état réel de ce cycle est mésomère. Le nombre de structures limite fictives que l'on peut attribuer au thiazole lui-même

¹¹ Voir « Electronic Theory and Chemical Reactions », de R. W. STOTT, Longmans (1947).

est relativement restreint. Citons, parmi les plus importantes, les formules non polaires inexcitées (I) et (II) et les formules polaires (III) et (IV) où l'atome d'azote est chargé négativement :



L'adjonction au noyau thiazolique d'un noyau benzénique, pour former la molécule de benzthiazole, se traduit par une conjugaison des deux mésoméries, augmentant très sensiblement le nombre des structures limite possibles. Cette conjugaison se manifeste pratiquement par un accroissement de stabilité pour le cycle. Si nous introduisons un groupe CH_3 sur le carbone situé entre le soufre et l'azote, nous opérons une nouvelle conjugaison avec le cycle thiazole, qui modifie notablement la répartition électronique de ce dernier. En effet le groupe CH_3 , étant conjugué avec un cycle aromatique, tend à lui céder un ou même plusieurs électrons (10). Ce transfert de charge pourrait éventuellement justifier l'existence de la tautomérie du 2-méthylbenzthiazole : l'électron libéré de CH_3 se placerait de préférence sur l'atome du cycle qui manifeste l'affinité électronique la plus marquée. L'atome d'azote étant dans ce cas, on obtiendrait le schéma (VI) :



et, la conjugaison étant suffisante (hyperconjugaison), il pourrait en résulter la rupture d'une liaison C-H de CH_3 , avec migration d'un proton sur l'azote. On arriverait ainsi à la formule (VII) qui n'est autre que celle de la forme tautomère que nous avons déjà signalée (I).

L'étude de cette molécule par la méthode de la mésomérie qui est actuellement en cours indiquera la valeur de cette hypothèse. Nous pouvons cependant prévoir d'ores et déjà que la tautomérie du 2-méthylbenzthiazole se superpose à un ensemble d'états mésomères qui justifie le caractère aromatique de ce composé et lui confère une stabilité particulière.

Nous dirons en concluant que l'étude physico-chimique aussi complète que possible de cette molécule (diagramme X, diffusion électronique, absorption U. V., I. R., Raman, indice de réfraction, moment dipolaire, propriétés magnétochimiques...), doublée de l'étude théorique de son comportement mésomère, devra nous conduire à une connaissance détaillée de sa structure et de ses propriétés.

Nous tenons à adresser nos très sincères remerciements à MM. P. RUMPF et B. PULLMAN pour leurs judicieux conseils en matière de Mésomérie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

IV. — CONCEPTIONS MODERNES RELATIVES A LA STRUCTURE DES CYCLES AROMATIQUES

- (1) Voir *Bull. Soc. des Sc. de Nancy*, t. VI, pp. 52-58, (1947).
- (2) HEITLER et LONDON. — *Zeit. f. Phys.*, **44**, 455, (1927).
- (3) F. BLOCH. — *Zeit. f. Phys.*, **52**, 555, (1928).
- (4) F. HUND. — *Zeit. f. Phys.*, **51**, 759, (1928); *ibid.*, **63**, 719, (1930).
- (5) LENNARD-JONES. — *Trans. Far. Soc.*, **25**, 668, (1929).
- (6) MULLIKEN. — *Rev. Mod. Phys.*, **4**, 19, (1932); *Phys. Rev.*, **40**, 55, (1932); *ibid.*, **41**, 49, (1932); *ibid.*, **43**, 279, (1933); *ibid.*...
- (7) L. PAULING. — *Proc. Nat. Acad. Sc.*, **14**, 359, (1928); *J. A. C. S.*, **53**, 1367, (1931).
J. C. SLATER. — *Phys. Rev.*, **37**, 481, (1931); *ibid.*, **38**, 1107, (1931).
- (8) Voir P. RUMPF: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, t. 13, pp. 1-14, (1946).
- (9) E. HUCKEL. — *Zeit. f. Phys.*, **70**, 204, (1931); *ibid.*, **72**, 310, (1932); *ibid.*, **76**, 628, (1932); *Zeit. f. Elektroch.*, **43**, 752 et 827 (1937).
- (10) P. RUMPF. — *C. R. Ac. Sc.*, **222**, 888, (1946); B. PULLMAN, *ibid.*, p. 1369.

(Laboratoire de chimie tinctoriale de l'E. S. I. C. de la Faculté des Sciences de Nancy).

DEUX DIPOLORES MÉDITERRANÉENS A STRASBOURG

par B. CONDÉ

Au cours d'une visite au Jardin botanique de Strasbourg, le 29 juillet 1946, en compagnie de F. GOUIN, Conservateur du Musée zoologique, mon attention fut attirée par un bassin rectangulaire en ciment, destiné à la culture de végétaux semi-aquatiques, mais asséché et rempli de terreau. En creusant à quelques centimètres de profondeur j'eus la surprise de mettre à découvert un *Japyx* long d'un centimètre environ. C'était une ♀ de *Japyx major* Grassi 1886 forme décrite de Sicile, puis citée d'Italie, d'Espagne (var. *hispanica* Silvestri et *andalusiaca* Silvestri) et d'Algérie. L'espèce a déjà été trouvée une fois en France, en 1899, dans les serres du Jardin des Plantes de Paris et déterminée par F. SILVESTRI en 1908, mais cet auteur n'en a pas fait mention dans son travail paru la même année sur les Japygidés des collections du Muséum de Paris. C'est sur cette capture que se fonde C. DELAMAR-DEBOUTEVILLE (1946) pour inscrire *J. major* au nombre des espèces françaises¹.

A ma demande, F. GOUIN continua de fouiller le bassin et entreprit d'en trier le terreau à l'aide d'un entonnoir de BERLESE, ce qui lui permit de récolter une autre ♀ et 2 larves. Ces dernières ont le même nombre d'articles antennaires que les adultes (soit 34), mais les organes subcoxaux du sternite I sont moins pileux, les angles postérieurs du tergite VII moins proéminents, le sternite VIII est dépourvu de papille génitale et l'armature du forceps quelque peu différente (bord prédentel du bras gauche : 2/6 et 2/8 au lieu de 4/10 et 4/11) cf. SILVESTRI 1929.

Avec les *Japyx* vivaient des Campodéidés qui furent recueillis au cours du triage ; d'une part quelques exemplaires de *Campodea* (*C.*) *plusiochaëta* Silvestri 1912, forme qui semble actuellement cosmopolite, d'autre part 2 larves que je rapporte pour l'instant à *Plusiocampa exsulans* Condé 1947 qui est décrit de deux grottes semi-obscurées d'Herzégovine (Grabova pecina et Kraljevac pecina) et que j'étais déjà porté à croire simplement troglophile. Leur présence à Strasbourg, comme celle des *Japyx*, est sûrement consécutive à une importation,

¹ Grâce à l'amabilité de C. DELAMARE-DEBOUTEVILLE, j'ai pu examiner l'exemplaire en question ainsi que 2 spécimens récoltés en Algérie, à Saint-Charles, par A. THÉRY en 1903 et déterminés par F. SILVESTRI (1908). Ces individus sont conservés au Laboratoire d'Entomologie du Muséum.

car les *Plusiocampa* du groupe d'*exulans* sont des formes d'Europe méridionale.

Il était donc intéressant de chercher dans quelles conditions et à quelle époque ces animaux avaient pu être introduits. Selon les renseignements qui m'ont été très aimablement communiqués par M. MÜLLER, Jardinier-Chef, le bassin contient depuis fort longtemps — une dizaine d'années au moins — un mélange de terre dont la composition est approximativement la suivante: humus ou compost du Jardin botanique (50 %), tourbe. (30 %), terreau de feuilles (10 %), terreau de fumier (5 %) et sable (5 %). Vers la mi-juillet 1946 il y avait eu apport de sables d'un faciès à Bruyères de la région du Mont Saint-Odile (Bas-Rhin) et d'une sablière des environs de Strasbourg, ainsi que de tourbe importée du Hambourg, du Hanovre ou de Rhénanie. Il est tout à fait improbable que les Diploures en question proviennent de stations aussi septentrionales; par contre, il est à peu près certain qu'ils ont été transportés à Strasbourg avec des plantes en motte de la zone méditerranéenne destinées aux serres, puis amenés dans le bassin, avec de l'humus ou des débris végétaux des serres, à une époque qu'on ne peut préciser. La présence de larves atteste qu'ils avaient trouvé là des conditions de vie favorable.

(Faculté des Sciences de Nancy, Laboratoire de Zoologie générale).

BIBLIOGRAPHIE

1947. CONDÉ (B.). — Campodéidés nouveaux des grottes balkaniques. (*Notes Biospéologiques*, fasc. I, p. 16-32).
1946. DELAMARE-DEBOUDEVILLE (C.). — Diploures et Thysanoures de France (Morphologie, Ecologie, Principales Familles, Espèces françaises, Récolte). (*L'Entomologiste*, II, p. 254-257).
1908. SILVESTRI (F.). — Liste des *Japygidæ* de la collection du Muséum d'Histoire naturelle avec description de deux espèces nouvelles et d'une espèce peu connue. (*Ann. Sc. nat.*, 9^e série, VII, p. 151-157).
1929. SILVESTRI (F.). — On postembryonal development of *Japygidæ* (*Thysanura*). (*Trans. 4^e Internat. Congr. Ent. Ithaca*, Tring Herts, II, p. 52-54).
-

DIPOURES DU LIBAN

par B. CONDÉ

Je dois à l'obligeance du R. P. J. CORSET, Professeur à la Faculté française de Médecine de Beyrouth, une petite collection de Diploures (*Campodeida* et *Japygida*) récoltés de janvier à mars 1947 dans des vallons proches de Dékouané, à 7 km. environ de Beyrouth.

Les *Campodeida* sont les premiers connus de Syrie; ils se répartissent entre 2 espèces qui figuraient déjà parmi les 4 formes citées de Palestine. Ce sont :

1. *Eutrichocampa agea* Silvestri 1932 (1 ♀), des îles de l'Egée (Rhodes, Karpathos, Cos) et de Palestine.

2. *Campodea* (*Campodea*) *galilæa* Wygodzinsky 1942 (2 ♂, 1 ♀, 3 de sexe non reconnu); décrite de Palestine (Daganian) d'après des ♀, l'espèce n'avait pas été retrouvée ailleurs. Les deux ♂ sont jeunes, les appendices du premier segment abdominal sont subcylindriques et la marge postérieure du sternite I ne présente pas encore de poils différenciés.

Les *Japygida* sont représentés par un ♂ de *Japyx simplex* Verhoeff var. *profusa* Silvestri 1932, qui n'était connu que des îles de l'Egée (Calino, Rhodes, Cos, Leros, Nisiro), et deux larves qui se rapportent vraisemblablement à la même forme. La faune de Syrie ne comptait jusqu'ici que *Japyx syriacus* Silvestri 1911 (= *J. gigas* Brauer var. *syriacus* Silvestri) qui y fut rencontré en une demi-douzaine de stations dont une au Liban, Bcherré.

Ces documents, si succincts soient-ils, montrent une similitude presque totale entre la faune des Diploures du Liban et celle de la Palestine; 3 formes sur 4, en effet, sont communes à ces deux pays et il est très vraisemblable que *Japyx simplex profusa* existe aussi en Palestine.

(Faculté des Sciences de Nancy, Laboratoire de Zoologie générale).

TOME VI

TABLE ALPHABÉTIQUE PAR NOMS D'AUTEURS

- BESSON (M^{lle} S.). — Sensibilité de la Grenouille hypophysectomisée à l'hormone hypophysaire mélanotrope, p. 97.
- CHARDARD (R.). — La larve d'*Helicopsyche Revelieri* Mac Lachlan (Trichoptères *Sericostomatidæ*), p. 7.
- COLLIN (R.). — Tests histologiques des activités hormonales, p. 32. — Un élargissement de la notion de neurocrinie hypophysaire, p. 93.
- CONDÉ (B.). — Description de deux *Campodeidæ* de la grotte de Bas-Nistos, p. 18. — *Eutrichocampa Remyi* n. sp. (Diploures Campodéidés), p. 60. — Quelques Campodéidés du Nord-Est de la France, p. 85. — Deux diploures méditerranéens à Strasbourg, p. 120. — Diploures du Liban, p. 122.
- COURTOT (Ch.) et METZGER (J.). — Nouvel agitateur puissant de Laboratoire, p. 1. — Contribution à l'étude physico-chimique du problème de la tautomérie du 2-méthylbenzthiazole. Première partie: Position du problème, p. 3. — *Id.* (suite), p. 49.
- LEGAIT (E.) et RACADOT (J.). — Foyers d'hématopoïèse au niveau du réseau admirable carotidien, p. 100.
- MAUBEUGE (P.-L.). — Notes paléontologiques. I. Observation à propos de quelques Ammonites bajociennes du Mâconnais, p. 25. — *Id.*, II. Documents nouveaux concernant les Cirripèdes fossiles de Lorraine, p. 29. — *Id.*, III. Sur la nature végétale probable d'*Ancyloceras mosellense* Terquem et de *Tisoa siphonalis* M. de Serres, p. 46. — Sur l'âge des sables de Stockem (Province du Luxembourg Belge), p. 103. — Quelques données stratigraphiques sur le Lias de la Haute-Marne, des Vosges et du Sud de la Meurthe-et-Moselle, p. 105.

METZGER (J.). — Contribution à l'étude physico-chimique du problème de la tautomérie du 2-méthylbenzthiazole. Première partie: Position du problème (fin), p. 109. Cf. COURTOT (Ch.) et METZGER (J.).

MOREAUX (R.). — Résultats d'essais d'insémination chez l'Abeille, p. 63.

POUCQUES (M^{lle} M.-L. de). — Aperçu sur la mitose de *Lonicera sinensis* et *L. nitida*, p. 14.

REMY (P.). — Liste de Pauropodes d'Algérie avec description de formes nouvelles, p. 66.

DATES DE PUBLICATION DU BULLETIN

Le n° 1, pages 1 à 24, a paru le 10 mars 1947.

Le n° 2, pages 25 à 62, a paru le 9 mai 1947.

Le n° 3, pages 63 à 92, a paru le 20 août 1947.

Le n° 4, pages 93 à 122, a paru le 3 février 1948.
