

## BULLETIN MENSUEL

DE LA

**SOCIÉTÉ LINNÉENNE DE LYON**

FONDÉE EN 1822

RECONNUE D'UTILITE PUBLIQUE PAR DECRET DU 9 AOUT 1937  
 des SOCIÉTÉS BOTANIQUE DE LYON. D'ANTHROPOLOGIE ET DE BIOLOGIE DE LYON  
 REUNIES  
 et de leurs GROUPES REGIONAUX : ROANNE, VALENCE, etc

**Siège Social et Secrétariat Général : 33, rue Bossuet, Lyon (6<sup>me</sup>)**

Trésorier : M. H. BONVALLET, 20, rue Molière, Lyon (6<sup>e</sup>).

---

<b>ABONNEMENT ANNUEL :</b>	France et Union .. . . . .	10 F	— C.C.P. Lyon 101-98
	Etranger .. . . . .	11 F	
	Scolaires .. . . . .	5 F	

---

- |                                   |                                   |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| <i>L. vulgaris</i> Moench.        | 42. Térébinthacées.               |
| <i>L. arvensis</i> Desf.          | <i>Ailanthus glandulosa</i> Desf. |
| <i>Rhinanthus Crista-Galli</i> L. | 43. Ullmacées.                    |
| <i>Scrofularia nodosa</i> L.      | <i>Ulmus campestris</i> L.        |
| <i>S. canina</i> L.               | 44. Valérianacées.                |
|                                   | <i>Valeriana officinalis</i> L.   |

II. - FOUGÈRES.

- |  |                                    |
|--|------------------------------------|
| <i>Asplenium adiantum-nigrum</i> L.    | <i>Asplenium Trichomanes</i> L.    |
| <i>Asplenium ruta-muraria</i> L.       | <i>Cetarach officinarum</i> Willd. |
| <i>Asplenium septentrionale</i> Hoffm. |                                    |

Il semble utile de poursuivre l'inventaire de la flore des Gorges de la Loire avant que celles-ci ne disparaissent sous les eaux du futur barrage. Un tel travail fera l'objet d'une prochaine publication.

DONS

M. GUINTRAND : 4 F. — M. VOISIN : 10 F. — Général LAURENT : 5 F. — M. POUZET : En souvenir de mon père M. Eugène POUZET, Pharmacien, décédé à Avezize (Rhône) en excursion botanique, le 13 mai 1934 : 20 F.

Nos bien sincères remerciements.

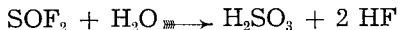
PARTIE SCIENTIFIQUE

LE ROLE DU FLUOR DANS LE CHIMISME VOLCANIQUE  
(Mise au point)

par J. MOMOT (suite).

Les fluorures du groupe V. — L'azote se singularise des autres éléments de ce groupe par l'inertie de son trifluorure (NF<sub>3</sub>) et par le fait qu'il ne donne pas de pentafluorure. On remarque dans ce groupe que la stabilité de ces pentafluorures décroît du phosphore au bismuth.

Au groupe VI, l'oxygène donne deux fluorures OF<sub>2</sub> et un fluorure instable O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Le soufre, SF<sub>6</sub>, c'est un produit très stable. La chimie des fluorures de soufre offre par le jeu des nombreuses valences mises en jeu une diversité remarquable. Notons l'existence de SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>, S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, etc. Quant aux composés suivants SOF<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, ils réagissent avec l'eau d'une manière plus ou moins différente.



Le fluor peut donner avec le soufre les fluorures suivantes : S<sup>2</sup>F<sup>2</sup> et SF<sup>4</sup>. Le soufre s'enflamme immédiatement dans une atmosphère de fluor et il se forme précisément SF<sub>6</sub> et S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>. Les sulfures métalliques sont attaqués avec formation de fluorure de soufre et de fluorures métalliques. Quant au sulfure de fer, il donne une réaction vive, si la température est quelque peu élevée. Rappelons que l'on rencontre fréquemment des gisements de soufre natif à proximité des volcans éteints ou encore en activité. Dans l'Antiquité, les Romains exploitèrent des dépôts de soufre natif au voisinage des volcans Etna et Vésuve. Le soufre est relativement répandu, l'écorce terrestre, jusqu'à 20 km, en contiendrait 0,04 %.

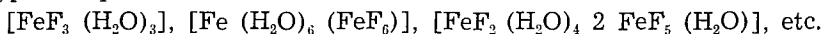
On a constaté que le soufre volcanique contenait davantage d'isotope lourd  $S^{34}$  que le soufre sédimentaire biochimique.

Pour le groupe VII, les fluorures d'halogènes sont parmi les plus actives des substances connues. Ce sont, en général, d'importants agents industriels de fluoration ( $ClF_3$  par ex.). RUFF et ASCHER ont montré qu'il se forme des fluorures  $ClF$  et  $ClF_3$  vers  $250^\circ$ . Il existe des fluorures d'halogènes oxygénés,  $FClO_4$  par ex. est un gaz explosif. Signalons les fluorures d'iode suivants :  $IF$ ,  $IF_3$ ,  $IF_5$ ,  $IF_7$ , etc. et rappelons que l'iode libre et l'acide iodhydrique se rencontrent dans les émanations et les produits gazeux ou solides de l'activité volcanique (MATTEUCI).

Enfin, le trifluorure de brome explose au contact de l'eau. On a noté la présence de brome dans les fumerolles volcaniques sous forme d'acide bromhydrique.

Les combinaisons interhalogénées sont des édifices moléculaires où l'halogène coordinateur X est entouré d'un cortège périphérique de 8, 10, 12 et même 14 électrons, dont 1, 3, 5 et même 7 couples peuvent être mis en commun avec l'autre halogène. Au contact du fluor, les acides bromhydrique et iodhydrique donnent de l'acide fluorhydrique et des fluorures d'halogènes, l'affinité du fluor pour l'hydrogène étant particulièrement forte. Pour MOISSAN, le fluor décomposerait l'eau en donnant de l'acide fluorhydrique et de l'oxygène ozonisé. Il est probable qu'il s'agissait surtout d'oxyde de fluor plutôt que d'ozone seul.

Pour le groupe VIII, le cation « Fer » jouant un grand rôle en Géochimie, signalons la tendance de  $FeF_3$  à former des fluoro-ferrates, le nombre de coordination de fer étant égal à 6. Les fluorures de fer hydratés ont un grand nombre de composés, de formules plus ou moins hypothétiques :



L'étude du diagramme de stabilité du fluorure de fer hydraté «  $FeF_3 \cdot 3 H_2O$  » montre deux effets endothermiques. Le premier entre  $120^\circ$  et  $155^\circ$  correspond à l'équation suivante :  $2 (Fe F_3 \cdot 3 H_2O) \rightleftharpoons Fe_2F_4O \cdot 2 H_2O + 2 HF + 3 H_2O$ , le second de  $485^\circ$  à  $560^\circ$  montre l'hydrolyse complète du  $Fe_2F_4O \cdot 2 H_2O$  avec la formation de  $Fe_2O_3$ ; cette réaction est particulièrement importante et elle mérite d'être signalée, elle expliquerait la formation de certains oxydes de fer volcaniques comme le fer oligiste, etc.

Enfin, les éléments à valences multiples, tels que le  $CoF_3$ ,  $MnF_3$ ,  $PbF_4$  ou  $AgF_2$  sont, en général, instables et se présentent comme des agents fluorants vigoureux. Les mélanges de chlorures d'éléments à plusieurs valences avec des éléments alcalins, au contact du fluor, donnent des composés instables à valences élevées :  $K_2MnF_6$ ,  $K_3CuF_6$ ,  $K_2NiF_6$ , etc. Signalons que les trifluorures de Sc, V, Cr, Fe et Co cristallisent dans la même structure que le fluorure d'aluminium. Les difluorures de Mn, Fe, Co, Ni et Zn ont la structure du rutile. Les fluorures de nombreux éléments ont un nombre de coordination élevée :  $OsF_8$ ,  $IF_7$ ,  $SF_6$ ,  $UF_6$ , etc. Ces substances sont gazeuses ou aisément vaporisables. Les fluorures les plus stables sont ceux dont les valences sont saturées et qui ne sont que mono ou divallentes :  $LiF$ ,  $NaF$  ou  $CaF_2$ , etc.

En général, les oxydes et les hydroxydes métalliques pour leur grande part réagissent avec le fluor, même à froid, en donnant des fluorures et de l'oxygène, parfois des oxy-fluorures. Les halogénures

métalliques ou non réagissent de la même manière. Dans les mêmes conditions ou sous l'action d'une température modérée, les sulfures, les carbures, les borures, les siliciures, les phosphures, les nitrures, les cyanures et thiocyanates réagissent avec le fluor.

Cette rapide revue des propriétés chimiques du fluor et de certains de ses dérivés nous montre déjà toute la complexité de la chimie de cet halogène : son puissant pouvoir de combinaison, sa tendance à donner des sels présentant des réactions d'hydrolyse, des produits hydratés et hygroscopiques, des fluorhydrates, des oxyfluorures métalliques d'halogènes et métalloïdiques, etc. De plus, en général, avec les éléments ayant plusieurs valences et par le jeu de la diversité des liaisons chimiques, le fluor donne des fluorures complexes.

La stabilité de ces fluoro-complexes dépend en particulier des rayons ioniques, des structures électroniques des atomes centraux et de la nature des solvants (solutions dans lesquelles se trouvent engagés ces complexes) qui jouent un rôle primordial dans l'édifice de ces complexes. La stabilité des fluoro-complexes s'élève généralement avec une diminution du rayon ionique et une augmentation de la charge des ions. Les atomes, présentant une structure proche de celle des gaz rares, donnent des fluoro-complexes beaucoup plus stables.

Le fluor, comme les autres halogènes, donne avec les corps composés de très nombreuses réactions d'addition en s'unissant à des molécules non saturées, c'est-à-dire renfermant un atome dont le groupement des électrons de valence n'a pas atteint son maximum d'expansion.

Un nombre considérable de composés mixtes fluorés ont été décrits. Le manque de connaissances sur la structure d'un grand nombre d'entre eux ne permet pas toujours de décider si ces composés renferment réellement des ions complexes ou si, plus simplement, ils constituent un édifice cristallin aux nœuds desquels sont répartis des ions simples, tels que  $F^-$ ,  $K^+$ ,  $Ni^{2+}$ . Le nombre des ions complexes s'accroît au fur et à mesure de la détermination de nouvelles structures.

La molécule d'acide fluorhydrique a également tendance à s'unir à elle-même pour se polymériser, mais encore elle s'associe à divers composés minéraux, organiques, pour donner des composés d'addition. Les propriétés physiques de l' $HF$  mettent en évidence l'existence au-dessous de  $88^\circ C$ , de polymères dans la phase vapeur. Ces polymères doivent leur existence à des liaisons hydrogénées. Dans la vapeur se produit l'équilibre  $nHF \rightleftharpoons (HF)_n$ .

Le fluor, élément migrateur, apparaît par ses propriétés chimiques générales et son intense pouvoir réactionnel, comme l'élément minéralisateur par excellence. Les fluorures peuvent donc être considérés comme les formes de transport de la plus grande partie des éléments de la table de MENDELÉEV. Ces mêmes sels, aux formes si diverses, si dynamiques et si complexes, expliqueraient fort bien le mécanisme de la plupart des migrations et des dépôts cristallins appartenant à certains cycles géochimiques, d'origine interne.

Le fluor doit jouer un rôle de premier plan dans les phénomènes d'adsorption, puis de chimisorption ; les actions de surface et le pouvoir catalytique de la matière finement divisée sont des facteurs de grande réactivité chimique et des supports actifs de synthèses cristallines. Les roches, matériaux toujours plus ou moins poreux, apparaissent comme

des milieux physico-chimiques particulièrement aptes et sensibles à de telles actions de surface. La chimisorption serait, en fait, l'acte initial d'une attaque chimique du solide. Cette attaque chimique peut se traduire par le schéma réactionnel suivant qu'il est possible de diviser en trois stades :

- des formations plus ou moins complexes de films minces,
- coalescence de ces films en germes,
- croissance latérale de ces germes.

Les stades ultérieurs sont ceux de l'édification cristalline. En règle générale, les phénomènes de corrosion sont étroitement liés à ceux de la catalyse.

Le fluor, ainsi que diverses combinaisons de cet halogène, se rencontrent, comme le montrent les différents dosages qui ont déjà été effectués, en quantités fort minimes dans les fumerolles volcaniques. Mais, comme nous l'avons fait déjà remarquer, le fluor, par son exceptionnelle réactivité chimique, s'est fixé, en grande partie, sans doute, au cours de son évolution géochimique interne. Et ces dosages ne peuvent nous donner l'idée exacte de l'activité de cet halogène. Il est permis de penser que le fluor joue un rôle beaucoup plus important dans les divers processus du chimisme volcanique que ne laisseraient supposer les quelques mesures faites au cours d'un stade final d'une évolution géochimique, au sommet ou le long des pentes d'un cratère.

Maintenant, on peut espérer que l'application de la chromatographie en phase gazeuse à l'étude des produits fumerolliens apportera au problème du fluor et de ses dérivés, dans le chimisme volcanique, une heureuse solution.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- A.K. BABKO : The relationship between the stability of fluoro-complexes and the position of the central atom in the periodic system. « Russian Journal of Inorganic chemistry. Vol. 4, n° 5, May 1959 ».
- L.A. BASHARINA : Volcanic gases in various stages of activity of volcanos. Trudy Lab. Vulkanol Akad Nauk. SSSR. 1961, n° 19-69-79.
- A.E. FERSMAN : Geokhimiya, Leningrad, Goskhimizdat.
- C.C. JAMES : Paricutin eruption. Trans. Roy. Geol. Soc. Cornwall. 17, 368-79 (1947).
- GMELINS : Handbuch der anorg. chem. 8. Aufl, n° 5, fluor, 1926.
- A.A. MENYAILOV, V.V. DANILOVA, L.N. INDICHENKO : Chromium and Fluorine in volcanic products. Zapiski. Vserossiïskogo. Mineral. Obshestva. (Mem Soc. Russ. Mineral) 76, 139-46 (1947).
- Yoshihiko MIZUTANI (Univ. Nagoya, Japan) : Behavior of boron in volcanic gases. J. Earth. Sci. Nagoya Univ., 10, 165-72 (1962).
- Origin of lower, temperature fumarolic gases of Shawashinzan. J. Earth. Sci. Nagoya Univ., 10, 135-48 (1962).
- K. NOGUCHI, T. GOTO, S. UENO and M. ICHIKUNI : Chemical composition of fumarolic gases obtained from volcano Iwata. (Tokyo Metropolitan Uni). Kasan II. Service 5, 163-8 (1961).
- Howard A. POWERS : Chlorine and fluorine in silicic volcanic glass (US. Geol. Survey, Denver, Colorado). US. Geol. Survey, Profess. Papers. n° 424-B, 261-3 (1961).
- A. RITTMANN : Les volcans et leur activité. Edition française par H. TAZIEFF. Masson et Cie (1963).
- I.G. RYSS : The chemistry of fluorine and its inorganic compounds. Translated from a publication of the state publishing house for scientific, technical and chemical literature. Moscow., 1956. United States Atomic Energy Commission.
- Traité de Chimie Minérale* : Sous la direction de PASCAL. Masson, Paris.
- F.K. SHIPULIN : Formation time metal bearing solutions during eruption of volcanos. (Inst. Geol. Moscow) Geol. Rudn. Mestorozh deniè. 1960, n° 5, 25-33.

- Toshiaki SHIRAI and Hiromichi TSUYA : Gases and deposits from fumarole on the new dome « Showa-Shinzan ». « Usu Volcano, Hokkaido » (Japan) (Univ. Tokyo). Bull. Earthquake. Inst. Univ. Tokyo. 27, 135-9 (1949) (in english).
- Franco TONANI : The Geochemistry of fluorine. The content of fluorine in some fumarolic products of Vulcano. Island and of Vesuvius. (Univ. Florence). Atti. Soc. Toscana Sci. Nat., Mem. Serv. A, 64, 152-83 (1957).
- A.P. VINOGRADOV : The Geochemistry of rare-earth Elements, publ. by the Academy of Sciences : U.R.S.S. 1950.
- S.A. VOZNESENSKIY : The chemistry of fluorine, Khimtroretizdat. 1937.

Présenté à la Section Générale en sa séance du 21 mars 1964.

## LARVES PRIMAIRES DE BRACHINUS (Coléoptères Carabiques) OBTENUES EN ELEVAGE

par Violaine WAUTIER.

Les élevages de Brachinides qui sont entretenus au laboratoire nous ont permis d'obtenir les larves de six espèces du genre *Brachinus*.

La première, déjà décrite (WAUTIER, 1963), est celle de *Brachinus* (*Brachynidius*) *nigricornis* Gebler : il en fut récolté 10 exemplaires en 1962, puis 30 en 1963.

Les autres larves se répartissent en trois sous-genres. Ce sont *B.* (*Cnecostolus*) *humeralis* Ahr. (1 exemplaire) et *B.* (*Cnecostolus*) *exhalans* Rossi (25 exemplaires), récoltées en 1963 ; puis *B.* (*Brachynidius*) *sclopeta* Fabr. (une trentaine en 1964) ; enfin *B.* (*Brachinus*) *ganglbaueri* Apfel. (17 exemplaires en 1963, une cinquantaine en 1964) et *B.* (*Brachinus*) *crepitans* L. (256 exemplaires en 1963)<sup>1</sup>. La larve de cette dernière espèce avait déjà été obtenue par ROSENBERG en 1919 ; elle fut partiellement décrite par VAN EMDEN (1942) qui l'utilisa dans sa clef de détermination des larves de Carabiques pour donner les caractères larvaires du genre *Brachinus*. Mais cet auteur, ne disposant que de l'exemplaire unique, sur lame, que lui avait donné ROSENBERG, n'a pu ni observer la larve vivante, ni isoler les appendices. Aussi, sa description doit-elle être complétée, et même, sur certains points, corrigée.

Les larves qui font l'objet de cette étude sont toutes des larves primaires. Les adultes de chaque espèce sont élevés dans un bac en verre, sur une couche de terre préalablement stérilisée dont la moitié est maintenue humide. C'est dans la terre humide que furent récoltées toutes les larves.

Quelques œufs ont pu être isolés : deux de *B. humeralis* qui n'ont pas éclos, deux de *B. exhalans* (longueur 0,75 mm) et trois de *B. nigricornis* (longueur 1 mm ; largeur 0,40 mm). Parmi ces derniers, l'un, entièrement blanc, résultait sans doute d'une ponte récente et a éclos au bout de sept jours. Dans les autres, les stemmates et les mandibules, de couleur marron, étaient déjà visibles par transparence : ces œufs ont éclos deux jours après.

1. Ce travail venait d'être terminé, lorsque nous avons obtenu, en juillet 1964, 10 exemplaires de la larve de *B. (Brachynidius) explodens* Duft. et 15 de celle de *B. (Brachinus) plagiatus* Reiche.