

**50. Détermination des solubilités de l'ozone dans l'eau et dans une solution aqueuse de chlorure de sodium; calcul des solubilités de l'ozone atmosphérique dans les eaux**

par E. Briner et E. Perrottet.

(13. II. 39.)

Sur la solubilité de l'ozone dans l'eau on ne trouve, dans les mémoires et dans les tables, que des valeurs peu nombreuses et assez discordantes; certaines de ces données se rapportent d'ailleurs à des mesures déjà anciennes. Le problème méritait donc d'être repris.

La connaissance de la solubilité de l'ozone emprunte, de plus, un intérêt particulier depuis que l'on sait que ce gaz existe à l'état permanent dans l'atmosphère, à des teneurs extrêmement faibles, il est vrai. De ce fait, il doit donc se trouver dans les eaux, en contact avec l'air atmosphérique, à des concentrations qui dépendent précisément de sa solubilité. Or, pour procéder à des évaluations de l'ozone dissous dans l'eau, il y a lieu de partir de données établies pour des concentrations aussi petites que le permettent des mesures exactes, en s'assurant préalablement de la validité de la loi de *Henry* dans l'intervalle de concentrations exploré.

Ces quelques considérations introductives montrent le but de ces recherches; nous croyons utile d'en faire précéder l'exposé d'un rappel sommaire des valeurs obtenues jusqu'à présent pour la solubilité de l'ozone dans l'eau.

*Valeurs trouvées antérieurement pour les solubilités de l'ozone dans l'eau.*

Il convient de mentionner d'abord la signification des deux coefficients utilisés en général pour caractériser la solubilité d'un gaz dans un liquide.

Le coefficient de solubilité désigne le quotient

$$S = \frac{C_l}{C_g}$$

des concentrations  $C_l$  et  $C_g$  du gaz dans la phase liquide et dans la phase gazeuse, ces deux phases étant en équilibre.

Le plus souvent, on emploie comme mesure de la solubilité le coefficient d'absorption (introduit par *Bunsen*). Ce coefficient  $\alpha$  est le volume du gaz, réduit aux conditions normales de pression (1 atm.) et de température ( $0^\circ$ ), dissous sous une pression du gaz égale à 1 atm. dans un volume du liquide. Pour les gaz obéissant à la loi de *Henry* (proportionnalité entre la quantité de gaz dissous et la pression), ces deux coefficients sont indépendants de la pression; ils sont reliés entre eux par la relation:

$$\alpha = \frac{273 S}{T},$$

$T$  étant la température absolue à laquelle on considère la solubilité; en effet, en se plaçant dans les conditions de la définition de  $\alpha$ :

$$C_i = \frac{\alpha}{22,41} \quad C_g = \frac{273}{22,41 T}; \quad \text{d'où } S = \frac{\alpha T}{273}$$

Autrement dit, à 0°, les deux coefficients sont identiques.

*Carius*<sup>1)</sup> a trouvé, pour la température 1—2,5°, la valeur  $\alpha = 0,635$ , qu'il donne pour approximative. *Maijfert*<sup>2)</sup> a déterminé les coefficients de solubilité ( $S$ ) de l'ozone dans l'eau à des températures allant de 0° à 60°. Il a trouvé notamment 0,641 à 0°, 0,381 à 19°, 0,112 à 40° et 0 à 60°. L'annulation, à 60°, de la solubilité ne peut guère être admise; cette indication doit résulter d'une cause d'erreur, probablement la rapide décomposition de l'ozone à cette température. *Luther et Ingliss*<sup>3)</sup> et *Luther*<sup>4)</sup> ont mesuré la solubilité de l'ozone dans les solutions aqueuses d'acide sulfurique. Pour une solution 0,1-n. d'acide sulfurique, ils indiquent comme coefficient de solubilité  $S = 0,44$  à 0°, 0,23 à 20°. Ils ont constaté en outre que la loi de *Henry* s'appliquait à la solubilité de l'ozone dans cette solution d'acide sulfurique pour des concentrations variant dans le rapport de 1 à 25. *Rothmund*<sup>5)</sup> donne pour valeur du coefficient d'absorption à 0°  $\alpha = 0,494$ ; mais il faut remarquer que cette valeur, qui est généralement citée comme étant la plus exacte, résulte de mesures de solubilité de l'ozone faites sur des solutions aqueuses d'acidesulfurique, avec extrapolation ultérieure pour la concentration 0 en  $H_2SO_4$ ; il ne nous semble donc pas que ce coefficient, ainsi déterminé, puisse être indiqué avec trois chiffres significatifs.

Pour contrôler l'exactitude de ces données, ainsi que pour compléter nos connaissances sur la solubilité de l'ozone dans l'eau, nous avons procédé à une série de mesures en appliquant la méthode décrite ci-après.

*Description de la méthode.*

Comme le montre l'appareil représenté dans la figure 1, l'air traverse un anémomètre  $A$ , qui mesure son débit horaire; il arrive ensuite dans l'efflueur  $B$ , où il se charge d'ozone à une teneur qui est mesurée par l'analyse du gaz contenu dans le tube  $D$ , de volume calibré. La pression du gaz est donnée par le manomètre  $C$ . L'air ozoné se rend ensuite dans la chambre d'absorption  $E$ , qui est immergée dans le thermostat  $F$ . Pour assurer un barbotage intense et régulièrement réparti, cette chambre comporte une plaque frittée qui occupe toute sa section et que le gaz doit traverser. La pression à la sortie est indiquée par le manomètre  $G$ . Le gaz est aspiré par la trompe au travers du dispositif régulateur de pression  $H$ .

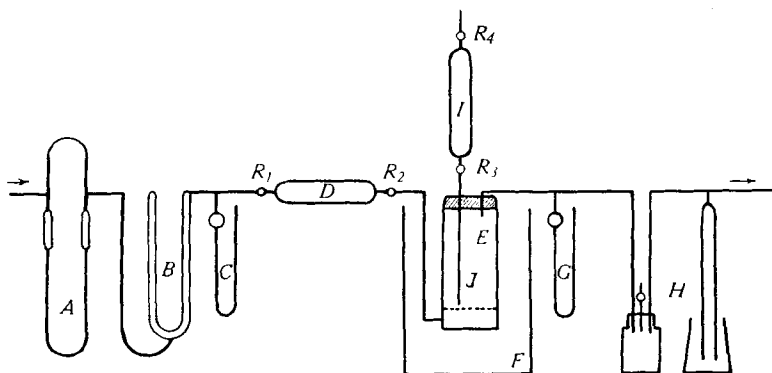


Fig. 1.

<sup>1)</sup> B. 6, 806 (1873).

<sup>2)</sup> C. r., 119, 951 (1894).

<sup>3)</sup> Z. physikal. Ch. 43, 203 (1903).

<sup>4)</sup> Z. El. Ch. 11, 832 (1905).

<sup>5)</sup> *Nernst-Festschrift*, p. 391 (1912).

Pour l'analyse de l'ozone absorbé par l'eau, après une durée de circulation suffisante pour atteindre la saturation, on fait passer un volume déterminé (200 à 400 cm<sup>3</sup>) de la solution aqueuse d'ozone dans le tube *I*. A cet effet, on a préalablement créé un vide partiel dans ce tube. L'ouverture du robinet *R*<sub>3</sub> détermine l'entrée au travers du capillaire *J* d'un volume de liquide, qui est déterminé par la pesée, avant et après, du tube *I*, lequel peut être séparé facilement de *J*. Pour faciliter le dosage, on introduit directement, par le robinet *R*<sub>4</sub>, la solution d'iodure dans le tube. En opérant ainsi, on ne risque pas de perdre l'ozone qui se dégage de la solution saturée. De plus, cette solution étant mise en contact immédiatement avec le réactif, on n'a pas à redouter de perte d'ozone par décomposition. Des essais de contrôle dont il sera question plus loin, nous ont d'ailleurs assurés qu'il en était bien ainsi.

Pour analyser la teneur en ozone de la phase gazeuse, on introduit par l'un des robinets *R*<sub>1</sub> ou *R*<sub>2</sub> la solution d'iodure de potassium dans le tube *D* après l'avoir séparé du circuit. L'iode libéré dans les liquides provenant de *D* et de *I* est titré, selon la méthode habituelle, par le thiosulfate, après acidulation de la solution.

Le coefficient d'absorption se déduit comme suit de ces mesures: Selon la définition même du coefficient d'absorption et en supposant que la loi de *Henry* soit applicable (ce qui sera démontré plus loin), le volume *v* (en litres d'ozone à 0° et 1 atm.) dissous dans 1 litre d'eau est donné par  $v = \alpha p$ , *p* étant la pression partielle en atm. de l'ozone dans la phase gazeuse en contact avec la phase liquide; *v* résulte directement de l'analyse de la phase liquide. Quant à *p*, c'est le produit  $\delta P$  de la fraction volumétrique  $\delta$  de l'ozone dans le gaz par la pression *P* de ce gaz rapporté à 1 atm. (760 mm. Hg), déduction faite de la tension de vapeur d'eau à la température de la mesure.

La fraction volumétrique  $\delta$  est donnée par l'expression:

$$\delta = \frac{n \cdot (273 + t_1) \cdot 760}{273 (H - h_1) \cdot V_1}$$

où *n* représente le nombre de cm<sup>3</sup> d'ozone à 0° et 760 mm. déduit de l'analyse du gaz contenu dans *D*, *t*<sub>1</sub> la température ambiante à laquelle se trouve le tube *D*, *H* la pression atmosphérique du moment en mm. de Hg, *H* - *h*<sub>1</sub> la pression du gaz dans le tube *D*, *h*<sub>1</sub> la dénivellation du mercure dans le manomètre *C* et *V*<sub>1</sub> le volume de *D* en cm<sup>3</sup>.

D'autre part, si *h*<sub>2</sub> est la dénivellation du mercure dans le manomètre *G* et *p*<sub>1</sub>, la tension de vapeur de l'eau à la température *t* de la mesure, on aura pour *P*:

$$P = \frac{H - h_2 - p_1}{760}$$

En définitive,  $\alpha$  est donné par:

$$\alpha = \frac{273 (H - h_1) v \cdot V_1}{n (273 + t_1) \cdot (H - h_2 - p_1)}$$

Les mesures ont été faites à deux températures. Dans la première série, le thermostat était rempli de glace; mais par suite du courant gazeux arrivant à la température ambiante, la température de l'eau dans la chambre d'absorption s'est maintenue à 3,5°. Dans la seconde série, la température de l'eau de la chambre d'absorption s'est maintenue à 19,8° par un réglage approprié du thermostat.

Étant donné l'intensité du barbotage (le débit a été, suivant le cas, de 5 à 10 litres à l'heure), il n'a pas été nécessaire d'attendre très longtemps pour atteindre la saturation. Par mesure de précaution, nous avons cependant fait circuler le gaz pendant 6 à 8 heures avant de procéder aux analyses.

En outre, comme contrôle, nous avons, pour plusieurs des mesures, atteint la concentration d'équilibre, dans les conditions données, en partant d'une concentration plus élevée de l'ozone dans l'eau. Celle-ci a été réalisée en faisant circuler pendant un certain temps (1 à 2 heures), un gaz renfermant de l'ozone à une teneur supérieure à celle pour laquelle nous avons voulu déterminer la solubilité; ces concentrations s'obtiennent facilement, soit en faisant travailler l'effluveur à une tension supérieure, soit

en diminuant le débit, soit encore en effluant de l'oxygène au lieu d'air. Comme on le verra, les mesures effectuées ainsi, dont quelques résultats seront donnés plus loin, ont conduit, pour les solubilités, à des valeurs à peu près identiques à celles obtenues en partant de l'eau.

Enfin, nous avons voulu nous rendre compte, par quelques essais, de l'erreur qui peut résulter de la décomposition de l'ozone, soit dans la phase gazeuse, soit dans la solution aqueuse. Pour cela, l'expérience étant terminée, nous avons attendu une quarantaine de minutes avant de procéder aux analyses; la diminution de la concentration d'ozone a été de 3—4% seulement. Comme les analyses sont faites immédiatement après le prélèvement de l'eau dans la chambre d'absorption, cette cause d'erreur est négligeable.

A titre d'indication, nous donnons ci-après les détails numériques d'une opération faite à 19,8°.

$H = 734$ mm. Hg	$n = 7,00$ cm <sup>3</sup> O <sub>3</sub>	$\delta = 0,00812$
$h_1 = 23$ mm. Hg	$t_1 = 23^\circ$	$P = 0,90$
$h_2 = 30$ mm. Hg	$\bar{V} = 1$ lit.	$\alpha = 0,33_4$
$p_1 = 17,5$ mm. Hg	$v = 0,00244$ lit.	

#### RÉSULTATS.

Dans le tableau suivant, sont consignés les résultats de la mesure des solubilités; celles-ci sont exprimées par les coefficients d'absorption  $\alpha$  (2ème et 3ème lignes). Dans la première ligne, nous donnons les concentrations de l'ozone dans la phase gazeuse en contact avec la phase liquide. Les valeurs affectées du signe \* ont été obtenues après avoir préalablement mis la phase liquide en contact avec un gaz plus riche en ozone.

Conc. de l'ozone en ‰.	0,3	0,4	1,2	1,3	6,0	6,1	6,3	6,8
$\alpha$ 3,5° C . . . . .	0,46 <sub>3</sub>	0,48 <sub>0</sub>	0,50 <sub>6</sub>	*0,48 <sub>8</sub>	0,47 <sub>5</sub>	—	*0,47 <sub>0</sub>	—
$\alpha$ 19,8° C . . . . .	—	—	—	—	—	0,30 <sub>8</sub>	—	*0,32 <sub>7</sub>
Conc. de l'ozone en ‰.	7,0	8,7	9,0	moyenne				
$\alpha$ 3,5° C . . . . .	—	0,48 <sub>3</sub>	*0,47 <sub>3</sub>	0,48 <sub>0</sub>				
$\alpha$ 19,8° C . . . . .	*0,33 <sub>4</sub>	—	—	0,32 <sub>3</sub>				

#### Remarques.

Pour l'intervalle exploré des concentrations dans la phase gazeuse, les coefficients d'absorption sont à peu près les mêmes, leurs variations étant de l'ordre de grandeur des causes d'erreur. Celles-ci proviennent surtout de l'analyse; elles sont plus élevées aux faibles concentrations, car alors, les quantités d'ozone contenues dans l'eau, qui sont petites, ne peuvent être établies par le titrage qu'à 2 ou 3% près; c'est le cas notamment pour les deux premières valeurs du tableau ci-dessus. Nous concluerons donc que la loi de *Henry* s'applique aux solubilités de l'ozone dans l'eau. Cette validité nous autorise à prendre pour coefficient d'absorption les moyennes des valeurs obtenues aux différentes concentrations.

*Calcul de la chaleur de dissolution de l'ozone dans l'eau et des valeurs des coefficients d'absorption et de solubilité de l'ozone à différentes températures.*

La chaleur de dissolution peut se déduire, comme on le sait, des coefficients d'absorption  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  ou de solubilité  $S_1$  et  $S_2$ , aux

deux températures absolues  $T_1$  et  $T_2$ , en se servant de la formule:

$$\log. \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \log \frac{S_1}{S_2} = \frac{L_S}{4,57} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)$$

dans laquelle  $L_S$  est, en petites calories, la chaleur moléculaire de dissolution (chaleur dégagée par la dissolution d'une mol-gr. d'ozone dans l'eau). Cette relation est tirée par intégration de:

$$\frac{d \ln \alpha}{dT} = \frac{d \ln S}{dT} = \frac{-L_S}{RT^2}$$

qui est semblable aux expressions permettant de calculer la chaleur de vaporisation (équation de *Clapeyron-Clausius*) ou la chaleur de réaction (équation des isochores de *van t'Hoff*) à partir des tensions de vapeur ou des constantes d'équilibre à deux températures. L'intégration a été faite en supposant constante la chaleur de dissolution  $L_S$ , — on fait de même pour le calcul de la chaleur de vaporisation ou de la chaleur de réaction —; cette simplification est admissible pour un intervalle de température pas trop étendu. Par cette méthode, on a trouvé:

$$L_S = 3904 \text{ cal.}$$

Nous nous sommes servis de la relation ci-dessus pour calculer les coefficients d'absorption et de solubilité de l'ozone dans l'eau pour les températures croissant de  $10^0$  en  $10^0$  de  $0^0$  à  $60^0$ ; ces valeurs figurent dans le tableau suivant:

$t$ . . . . .	$0^0$	$10^0$	$20^0$	$30^0$	$40^0$	$50^0$	$60^0$ C
$\alpha$ . . . . .	0,526	0,408	0,321	0,258	0,210	0,172	0,143
$S$ . . . . .	0,526	0,423	0,345	0,286	0,242	0,203	0,174

En faisant des comparaisons avec les valeurs précédemment obtenues, signalées dans l'introduction de cet article, nous constatons que le coefficient de solubilité à  $0^0$  que nous avons trouvé est plus faible que celui indiqué par *Mailfert* (0,64); le coefficient d'absorption est un peu plus élevé que la valeur donnée par *Rothmund* (0,494). A  $20^0$ , le coefficient de solubilité résultant de nos mesures est plus faible que celui trouvé par *Mailfert* (0,381 à  $19^0$ ). A  $60^0$  le coefficient de solubilité, que nous avons calculé, quoique faible (0,143), est cependant loin d'être négligeable. Rappelons que *Mailfert* indique, pour cette température, une solubilité zéro dans son tableau, qui est reproduit d'ailleurs dans plusieurs ouvrages.

En considérant les solubilités dans l'eau des principaux constituants de l'atmosphère, on relève que le coefficient d'absorption de l'ozone est beaucoup plus élevé que ceux de l'oxygène (10 fois plus) et de l'azote (20 fois plus). Nous reviendrons plus loin sur une conséquence de cette constatation.

*Solubilité de l'ozone dans l'eau salée.*

Ayant en vue des évaluations de l'ozone atmosphérique dissous dans les eaux naturelles, nous avons jugé utile de déterminer la solubilité de l'ozone dans une solution aqueuse de chlorure de sodium, à une concentration en ce sel voisine de celle d'une eau marine.

Comme les mesures faites sur la solubilité d'autres gaz dans l'eau l'ont montré<sup>1)</sup>, la présence d'un sel dissous provoque généralement une diminution très marquée de la solubilité.

En nous servant de la méthode décrite ci-dessus, nous avons mesuré la solubilité de l'ozone dans une solution saline renfermant 35 gr. NaCl au litre. Nous avons trouvé les valeurs ci-dessous :

$$\text{à } 3,5^{\circ} \quad \alpha = 0,24 \qquad \text{à } 19,8^{\circ} \quad \alpha = 0,17$$

Le coefficient d'absorption est donc notablement plus faible que dans l'eau pure.

*Calcul des solubilités de l'ozone atmosphérique dans les eaux naturelles.*

En admettant que l'équilibre soit établi entre l'atmosphère et l'eau quant aux échanges d'ozone, le volume d'ozone  $v$ , en litres, dissous dans un litre d'eau à la température  $T$ , se déduira de la relation :

$$v = \alpha t p$$

$\alpha$  étant le coefficient d'absorption de l'ozone dans l'eau à la température  $t$ ; et  $p$  la pression partielle de l'ozone dans l'atmosphère. Or cette dernière est directement donnée par la concentration volumétrique de l'ozone dans l'air, qu'il faut donc connaître.

La teneur en ozone de l'atmosphère a fait l'objet de nombreuses déterminations par les méthodes physiques et chimiques; il a été reconnu qu'elle était sujette à de multiples variations avec la latitude, la longitude, l'altitude (elle croît avec la hauteur jusqu'à un certain maximum), avec la saison et avec l'état météorologique. Cependant, d'après les déterminations par divers expérimentateurs<sup>2)</sup>, on peut adopter, pour l'altitude de 400—500 m. et à titre d'ordre de grandeur, la valeur moyenne arrondie  $10^{-8}$ , soit un volume dans 100 millions de volumes d'air; ainsi  $p = 10^{-8}$ . Portant cette grandeur dans la relation ci-dessus et tenant compte des coefficients d'absorption trouvés, nous obtenons, pour le nombre de  $\text{cm}^3$  d'ozone  $n$  ( $n = 1000 v$ ), comptés à  $0^{\circ}$  et 760 mm. Hg, dissous dans un litre d'eau, les valeurs suivantes :

Eau pure à . . .  $3,5^{\circ}$ ,  $n = 0,48 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$ ; à  $0^{\circ}$ ,  $n = 0,52 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$

Eau pure à . . .  $19,8^{\circ}$ ,  $n = 0,32 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$

Eau salée à . . .  $3,5^{\circ}$   $n = 0,24 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$

Eau salée à . . .  $19,8^{\circ}$   $n = 0,17 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$

<sup>1)</sup> Voir les tables relatives aux solubilités de différents gaz dans les solutions aqueuses (notamment dans les *Landolt's Tabellen*).

<sup>2)</sup> Quelques indications à ce sujet sont données dans un mémoire précédent, E. Briner et E. Perrottet, *Helv.* **20**, 458 (1937).

Ces teneurs sont très faibles. Mais, remarquant que les solubilités de l'ozone dans l'eau sont beaucoup plus fortes que celles de l'oxygène et de l'azote, on doit s'attendre à ce que l'air dissous dans l'eau soit plus riche en ozone que l'air atmosphérique.

En ne considérant, à côté de l'ozone, que les deux constituants principaux de l'atmosphère, l'azote et l'oxygène, dont ils forment les 99 %, on trouve pour la composition de l'air dissous à saturation dans l'eau les teneurs ci-après; elles sont calculées à l'aide des coefficients d'absorption de  $O_2$  et  $N_2$  relevés dans les tables et du coefficient d'absorption de  $O_3$  donné plus haut. Un litre d'eau à 0° renferme:

	$N_2$ , 18,2 cm <sup>3</sup>	$O_2$ , 10,3 cm <sup>3</sup>	$O_3$ , $0,52 \times 10^{-5}$ cm <sup>3</sup>
soit, en %	$N_2$ , 64%	$O_2$ , 36%	$O_3$ , $1,8 \times 10^{-5}$ %

C'est donc une proportion de près de 20 fois supérieure à celle ( $10^{-6}$ %) de l'ozone dans l'atmosphère aux basses altitudes.

Ces indications ne concernent, comme nous l'avons dit, que les teneurs en ozone de l'eau en équilibre avec l'atmosphère. Cet équilibre n'étant pas atteint en général, il importera de déterminer les concentrations réelles de l'ozone dans les eaux naturelles, les conditions étant aussi variées que possible. Etant donné la petitesse des concentrations d'ozone présentes dans les eaux, les mesures ne seront pas aisées. Nous pensons cependant arriver à des données, tout au moins approximatives, en utilisant le procédé très sensible, décrit précédemment, qui est basé sur l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone dans l'autoxydation des aldéhydes<sup>1)</sup>.

De toute façon, en raison des immenses étendues d'eau se trouvant sur la surface de la terre, le fort pouvoir absorbant de l'eau pour l'ozone doit certainement influencer la répartition de ce gaz dans les couches atmosphériques.

#### RÉSUMÉ.

Les solubilités de l'ozone dans l'eau, sur lesquelles on ne possède pas de données suffisantes, ont été déterminées à l'aide d'une méthode qui est décrite.

En faisant varier la concentration de la phase gazeuse de 0,3 à 9<sup>0</sup>/<sub>00</sub> (soit dans le rapport de 1 à 30), les coefficients d'absorption de l'ozone sont restés constants aux erreurs d'expérience près; d'où l'on conclut à la validité de la loi de *Henry*, pour ces solutions.

<sup>1)</sup> *E. Briner et E. Perrottet, Helv. 20, p. 293, 458, 1200 (1937).*

Les valeurs moyennes trouvées pour le coefficient d'absorption sont:

$$\text{à } 3,5^{\circ}, \alpha = 0,480 \qquad \text{à } 19,8^{\circ}, \alpha = 0,323$$

En appliquant à ces données la formule:

$$\log \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{L_S}{4,57} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)$$

on obtient, pour la chaleur de dissolution, la valeur  $L_S = 3904$  cal.

En se servant de la même formule, on a calculé les valeurs des coefficients d'absorption  $\alpha$  et de solubilité  $S$ : pour les températures de  $0^{\circ}$ ,  $10^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$ ,  $30^{\circ}$ ,  $40^{\circ}$ ,  $50^{\circ}$ ,  $60^{\circ}$ .

On a déterminé la solubilité de l'ozone dans une solution aqueuse de chlorure de sodium (3,5 %), les valeurs trouvées sont:

$$\text{à } 3,5^{\circ}, \alpha = 0,24 \qquad \text{à } 19,8^{\circ}, \alpha = 0,17$$

Les valeurs du coefficient d'absorption ont servi à évaluer la solubilité dans l'eau de l'ozone atmosphérique, en admettant, pour la concentration volumétrique de ce gaz dans l'atmosphère, la valeur  $10^{-8}$ , soit  $10^{-6}\%$ .

En raison du pouvoir absorbant de l'eau pour l'ozone, qui est beaucoup plus fort que pour l'oxygène et pour l'azote, on déduit que l'air dissous dans l'eau doit être plus riche (près de 20 fois) en ozone que l'air atmosphérique.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie  
de l'Université de Genève. Janvier 1939.

---