

aminomethyl-thiophan-3-on umgewandelt wurden. Die bei der Reduktion der Ketone gebildeten Stereoisomeren der Aminoalkohole wurden präparativ getrennt. In der aus Thiomilchsäure hergestellten Reihe konnte nur ein Stereomer des Ketones gefunden werden, dem wahrscheinlich *allo*-Muscaron-Konfiguration zukommt.

Die OH-Frequenzen im Bereich 2,6 bis 3,3  $\mu$  (3846 bis 3030  $\text{cm}^{-1}$ ) wurden in hoher Verdünnung am BECKMAN DK2 ausgemessen. Ein Vergleich der Spektren der Thiomuscarin-Derivate mit denjenigen der N-Norbasen aus der Tetrahydrofuranreihe macht das Bestehen intramolekularer Wasserstoffbrücken zum Schwefel in der Thiophanreihe wahrscheinlich.

Zürich, Organisch-Chemisches Institut der Universität

## 205. Sur l'équilibre liquide-vapeur du système binaire $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ à 25°

par R. Flatt et F. Benguerel

(28 VI 62)

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'eau et d'acide nitrique, la composition du distillat varie avec celle de la phase liquide. Tous les mélanges de  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  contenant moins de 68%  $\text{HNO}_3$  émettent à l'ébullition sous pression atmosphérique une vapeur dont la teneur en  $\text{HNO}_3$  est inférieure au %  $\text{HNO}_3$  de la phase liquide. Par contre, les mélanges à plus de 68%  $\text{HNO}_3$  fournissent une vapeur dans laquelle  $\text{HNO}_3$  est enrichi. A la pression atmosphérique, l'acide nitrique à 68% est un mélange azéotrope; il produit à l'ébullition (121°) une vapeur de même composition.

On trouve dans la littérature de nombreuses indications se rapportant à la composition de la vapeur en fonction de la teneur en  $\text{HNO}_3$  du mélange liquide porté à la température d'ébullition sous pression atmosphérique (BERL & SAMTLEBEN<sup>1</sup>), PASCAL & GARNIER<sup>2</sup>), CREIGHTON & SMITH<sup>3</sup>)). Par contre, peu d'auteurs se sont occupés de la composition et de la tension de la vapeur émise à température constante par des mélanges d'acide nitrique et d'eau. VANDONI & LAUDY<sup>4</sup>) ont étudié le système  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  à 20°; ils communiquent pour 18 mélanges liquides la composition des vapeurs émises à cette température.

Nous nous sommes proposé d'étudier l'influence des sels dissous sur l'équilibre liquide-vapeur de mélanges d'acide nitrique et d'eau à 25° (voir mémoire suivant). A cet effet il fallait établir tout d'abord la composition et la tension de la vapeur des mélanges binaires de  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  pour cette température.

a) *Détermination de la composition de la vapeur.* -- Pour trouver la composition de la vapeur (%  $\text{HNO}_3$ ) émise par un mélange donné de  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , on fait passer un courant d'azote pur à travers ce mélange. L'azote entraîne la vapeur,

<sup>1</sup>) E. BERL & O. SAMTLEBEN, Angew. Chem. 35, 201 (1922).

<sup>2</sup>) P. PASCAL & M. GARNIER, Ann. Chim. 9, 15, 253 (1921).

<sup>3</sup>) H. J. M. CREIGHTON & H. G. SMITH, J. Franklin Inst. 180, 703 (1915).

<sup>4</sup>) R. VANDONI & M. LAUDY, J. Chim. phys. 49, 98 (1952).

$\text{HNO}_3$  est absorbé par de l'eau, puis titré par  $\text{NaOH}$ . L'augmentation du poids du train d'absorption donne le poids total de la vapeur. La teneur en eau s'établit par différence.

L'appareil que nous avons utilisé comprend les parties suivantes (fig. 1):

- A flacon contenant  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.;
- B, C deux tubes en U remplis de billes de verre, placés dans le thermostat, à  $25^\circ$ ;
- D, E deux flacons laveurs de 250 ml, munis de plaques en verre fritté de porosité  $P_1$  et contenant chacun env. 200 ml de la solution à examiner, ces flacons se trouvant également dans le thermostat;
- F, G, H trois tubes en U à bouchons rodés contenant quelques ml d'eau pour absorber l'acide nitrique;
- I un tube en U à bouchons rodés contenant des billes de verre et de l'acide sulfurique concentré (absorption de l'eau);
- J, K deux tubes en U à bouchons rodés contenant des billes de verre et du pentoxyde de phosphore, destiné à retenir les dernières traces d'eau.

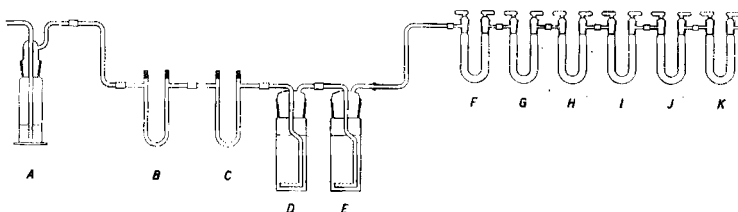


Fig. 1. Appareil pour la détermination de la composition de vapeur

*Mode opératoire.* On fait passer de l'azote, prélevé d'une bombe, à travers l'appareil en réglant le débit, dans A, à 3-4 bulles par seconde. Le gaz, séché en A, passe par les tubes B et C où il prend la température du thermostat. Il traverse ensuite la plaque de verre fritté du premier flacon laveur D et monte en bulles très fines dans la solution.

La vapeur entraînée n'ayant généralement pas la même composition que la solution qui lui donne naissance, la teneur en  $\text{HNO}_3$  de la solution du premier flacon laveur, et par conséquent celle de la vapeur, variera légèrement au cours de l'opération. Afin de conduire dans le train d'absorption une vapeur de composition constante, on fait passer le gaz dans un deuxième flacon laveur E rempli de la même solution que D. De cette manière, la vapeur qui entre dans le second flacon laveur ayant une composition très voisine de celle qui en sort, la solution dans E reste pratiquement inchangée au cours de l'opération.

Exemple: Composition de la solution primitive dans D et E: 56,90%  $\text{HNO}_3$

Composition de la solution dans E après l'opération: 56,89%  $\text{HNO}_3$

La vapeur émise traverse ensuite les tubes d'absorption où elle est retenue quantitativement. Nos essais ont montré que le système d'absorption était suffisant, tout l'acide nitrique étant retenu dans les deux premiers tubes F et G, alors qu'il n'y avait plus trace d'eau après le tube J.

La température du laboratoire étant généralement inférieure à  $25^\circ$ , une condensation partielle des vapeurs risque de se produire dans les tubes joignant les différentes parties du train d'absorption. En plaçant sous ces tubes des lampes (30 W), on supprime cet inconvénient.

Une opération dure de 16 à 18 heures. Suivant la composition du liquide, on recueille entre 0,3 et 1,0 g de vapeur absorbée. Après avoir arrêté le courant d'azote, on ferme les tubes d'absorption, on les pèse séparément, puis on dose l'acide nitrique dans les tubes F, G et H par titrage avec  $\text{NaOH}$  0,1 N.

b) *Détermination de la tension de vapeur totale.* - Pour la détermination de la tension de vapeur totale d'une solution, on dispose de deux procédés: la *méthode statique*, qui consiste à mesurer directement à l'aide d'un manomètre la pression de la vapeur en équilibre avec la solution; la *méthode dynamique*, selon laquelle on

évacue lentement le récipient renfermant la solution et mesure la pression à laquelle le liquide commence à bouillir.

L'inconvénient principal de la méthode statique réside dans la difficulté d'obtenir des liquides exempts de gaz dissous. Pour les mélanges binaires, on ne peut songer à chasser les gaz dissous par ébullition, comme on le fait pour les liquides purs, étant donné que la composition de la phase liquide changerait.

Nous avons de ce fait préféré utiliser la méthode dynamique, d'ailleurs plus rapide, et nous avons construit à cet effet l'appareil représenté par la fig. 2.

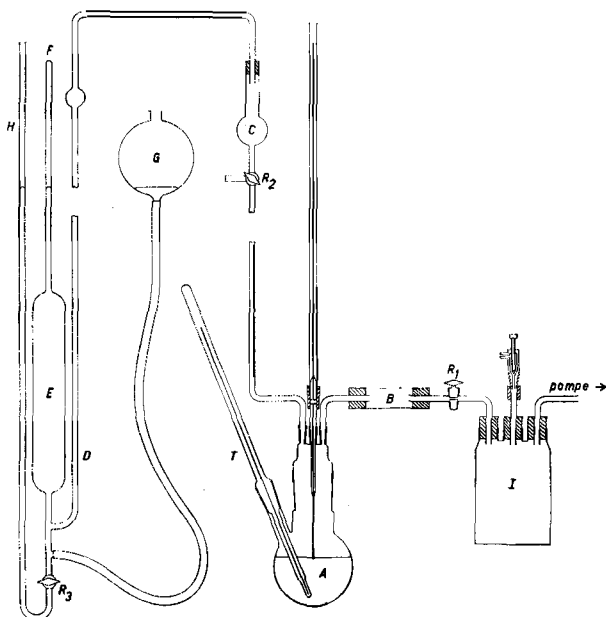


Fig. 2. Appareil pour la détermination de la tension totale de vapeur

Un ballon A, contenant la solution dont on veut mesurer la tension de vapeur, est fermé par un bouchon rodé muni de trois tubulures. La première conduit à une pompe à vide (pompe à huile LEYBOLD). La seconde relie le ballon A à l'appareil de mesure. Par la troisième passe un tube capillaire dont l'extrémité inférieure, étirée en fine pointe, plonge de 1 à 2 mm dans la solution. Ce tube est surmonté d'un second capillaire très fin d'environ 1,20 m de long. Grâce à ce dispositif, qui permet d'obtenir des bulles très fines, il est aisé d'observer le moment où la solution commence à bouillir.

L'appareil de mesure est une modification de la jauge de McLEOD. Il comprend une partie cylindrique E surmontée d'un tube gradué et fermé F, une ampoule de niveau G remplie de mercure et un tube ouvert H, de même diamètre que F, relié à la jauge par l'intermédiaire du robinet  $R_2$ .

$R_2$  est un robinet à trois voies, permettant de faire communiquer l'appareil de mesure, soit avec le ballon A, soit avec l'extérieur. Le tube C, rempli de gel de silice, empêche le passage de vapeurs dans la jauge.

Le ballon A plonge dans un thermostat dont la paroi frontale vitrée permet d'observer l'ébullition. On lit la température de la solution au thermomètre T.

Entre le ballon A et la pompe à vide, on dispose un tube B muni du robinet  $R_1$  et rempli de pastilles de NaOH destinées à retenir les vapeurs d'acide nitrique. Le flacon de WOLFF I est surmonté d'un robinet à pointeau permettant de régler la pression dans l'appareil. La vitesse à laquelle le vide s'établit est contrôlée au moyen d'un manomètre.

Au cours de nos travaux, nous avons été amenés à utiliser deux jauges de McLEOD de capacités différentes:

Jauge I: volume de la partie graduée (F) 5,00 ml; volume total (E + F) 55,10 ml.

Jauge II: volume de la partie graduée (F) 6,00 ml; volume total (E + F) 156,15 ml.

*Mode opératoire.* La solution étant introduite dans le ballon A, on ouvre le robinet  $R_1$  et on fait communiquer la jauge avec le ballon au moyen du robinet  $R_2$ . On abaisse l'ampoule de niveau pour permettre une communication directe entre E et A. La pompe à huile est mise en marche et la pression, réglée au moyen du robinet à pointeau. Le vide s'établit lentement dans tout l'appareil. L'air qui pénètre dans le ballon A par le tube capillaire barbote en bulles très fines dans la solution.

Lorsque la pression dans le ballon devient égale à la tension de vapeur de la solution, le liquide se met à bouillir. On voit alors les bulles devenir très grandes et crever à la surface de la solution.

A ce moment, on ferme les robinets  $R_1$  et  $R_2$  et on monte l'ampoule de mercure à la hauteur du tube F; on ouvre le robinet  $R_3$  et on déplace l'ampoule G jusqu'à ce que le niveau du mercure soit le même dans les tubes F et H. On lit le volume de l'air se trouvant dans le tube F.

Connaissant le volume total de la jauge jusqu'à sa jonction avec le tube D et la pression atmosphérique au moment de l'essai, on peut calculer avec ces données la tension de vapeur totale de la solution pour la température lue au thermomètre.

La solution se refroidissant assez rapidement au cours des déterminations par évaporation du liquide, il est nécessaire de régler le thermostat à une température légèrement supérieure à 25° (25,3°).

c) *Calcul des pressions partielles de la vapeur.* – Soit  $a$  le %  $\text{HNO}_3$  de la vapeur déterminé selon le mode opératoire de la p. 1765,  $P$  la tension totale de la vapeur déterminée selon la méthode décrite à la p. 1766.

Puisque 100 g de vapeur renferment

$a/(\text{HNO}_3)$  moles  $\text{HNO}_3$  et  $(100-a)/(\text{H}_2\text{O})$  moles  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 mole de vapeur contient

$$\frac{a/(\text{HNO}_3)}{\frac{a}{(\text{HNO}_3)} + \frac{(100-a)}{(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{a}{a + (100-a) \frac{(\text{HNO}_3)}{(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{a}{a + (100-a) \cdot 3,498} \text{ moles } \text{HNO}_3$$

$$\frac{(100-a)/(\text{H}_2\text{O})}{\frac{a}{(\text{HNO}_3)} + \frac{(100-a)}{(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{100-a}{a \frac{(\text{H}_2\text{O})}{(\text{HNO}_3)} + (100-a)} = \frac{100-a}{100-a \frac{(\text{HNO}_3) - (\text{H}_2\text{O})}{(\text{HNO}_3)}} =$$

$$\frac{100-a}{100-a \cdot 0,714} \text{ moles } \text{H}_2\text{O}$$

Les pressions partielles sont par conséquent:

$$p_{\text{HNO}_3} = p \cdot \frac{a}{a + (100-a) \cdot 3,498}; \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = p \cdot \frac{100-a}{100-a \cdot 0,714}$$

Résultats. – Dans le tableau I, nous avons consigné les résultats obtenus avec des mélanges d'acide nitrique et d'eau à 25°. Les valeurs indiquées sont les moyennes de plusieurs déterminations (voir thèse de F. BENGUEREL, Lausanne 1958).

La fig. 3 représente le diagramme de partage pour 25°. Elle donne la composition de la phase gazeuse en fonction de la composition de la phase liquide (valeurs en %  $\text{HNO}_3$ ).

Il résulte de nos déterminations que, pour la température de 25°, le mélange azeotrope renferme

$$66,2\% \text{HNO}_3 (\pm 0,2\%) \text{ et } 33,8\% \text{H}_2\text{O} (\pm 0,2\%)$$

soit

$$35,9 \text{ moles-}\% \text{HNO}_3 \text{ et } 64,1 \text{ moles-}\% \text{H}_2\text{O}$$

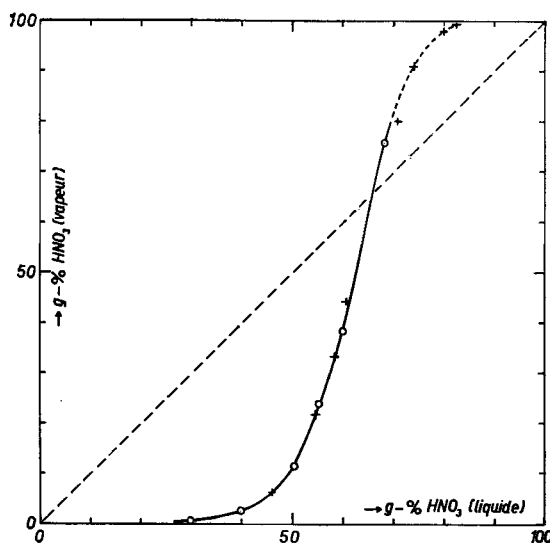


Fig. 3. Système binaire  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Equilibre liquide-vapeur à  $25^\circ$   
 ○ nos déterminations à  $25^\circ$ ; + déterminations de VANDONI & LAUDY<sup>4)</sup> à  $20^\circ$

Ce résultat concorde bien avec les indications de POTIER<sup>5)</sup> selon lesquelles l'azéotrope du système binaire  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  se trouve :

pour  $0^\circ$  à 65,76%  $\text{HNO}_3$       pour  $10^\circ$  à 65,96%  $\text{HNO}_3$   
 pour  $5^\circ$  à 65,89%  $\text{HNO}_3$       pour  $20^\circ$  à 66,02%  $\text{HNO}_3$

Tableau I. Système  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  à  $25^\circ$

Composition de la phase liquide	Composition de la phase vapeur	Tension totale de la vapeur en Torr	Tension partielle de $\text{HNO}_3$ en Torr	Tension partielle de $\text{H}_2\text{O}$ en Torr
0 % $\text{HNO}_3$	0 % $\text{HNO}_3$	23,76	0,00	23,76
20,0% $\text{HNO}_3$	0,065% $\text{HNO}_3$	20,69	0,004	20,69
30,2% $\text{HNO}_3$	0,53 % $\text{HNO}_3$	17,51	0,03	17,48
40,0% $\text{HNO}_3$	2,51 % $\text{HNO}_3$	13,34	0,10	13,24
50,3% $\text{HNO}_3$	11,3 % $\text{HNO}_3$	10,24	0,36	9,88
55,2% $\text{HNO}_3$	23,9 % $\text{HNO}_3$	8,92	0,73	8,19
59,9% $\text{HNO}_3$	38,4 % $\text{HNO}_3$	7,86	1,19	6,67
68,2% $\text{HNO}_3$	75,6 % $\text{HNO}_3$	7,45	3,50	3,95

Rappelons que le mélange azéotrope pour l'ébullition ( $121^\circ$ ) à pression atmosphérique contient 68%  $\text{HNO}_3$ .

Bien que la tension de vapeur de l'acide nitrique pur soit plus élevée que celle de l'eau à toute température, les mélanges contenant un faible pourcentage de  $\text{HNO}_3$  émettent une vapeur composée presque exclusivement d'eau.

(Exemple:  $\text{HNO}_3$  à 30,2% donne, à  $25^\circ$ , une vapeur à 0,53%  $\text{HNO}_3$ )

<sup>5)</sup> A. POTIER, Mém. serv. chim. Etat 38, 391 (1953).

Cette très faible volatilité de l'acide nitrique provient du fait qu'en solution diluée,  $\text{HNO}_3$  est presque entièrement dissocié en cation hydrogène et anion nitrate. Ce n'est qu'à partir de 40%  $\text{HNO}_3$  que la volatilité de l'acide nitrique commence à devenir importante. Il y a lieu d'admettre que l'augmentation de la concentration de  $\text{HNO}_3$  à partir de 40% provoque une diminution rapide du degré de dissociation de  $\text{HNO}_3$ .

La loi de RAOULT, appliquée à la tension partielle de l'eau dans des mélanges  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , confirme les conclusions que nous venons de tirer du diagramme de partage.

La tension de vapeur de l'eau pure est, à 25°, de 23,8 Torr. L'introduction d'un corps soluble provoque une diminution de la tension de vapeur du solvant. Elle se calcule d'après la formule

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{p - p'}{p} = \frac{n}{N}$$

$p$  = tension de vapeur du solvant pur

$p'$  = tension de vapeur de la solution

$n$  = nombre de particules du corps dissous

$N$  = nombre de particules du solvant

Dans notre cas, l'acide nitrique est le corps dissous, l'eau le solvant.

Il y a, par exemple, dans 1000 g  $\text{HNO}_3$  à 20%:

$$200 \text{ g } \text{HNO}_3 = 200/63 = 3,18 \text{ moles } \text{HNO}_3; \quad 800 \text{ g } \text{H}_2\text{O} = 800/18 = 44,4 \text{ moles } \text{H}_2\text{O}$$

Si l'acide nitrique n'était pas du tout dissocié (cas A), on obtiendrait:

$$\Delta p = p \cdot \frac{n}{N} = 23,8 \cdot \frac{3,18}{44,4} = 1,7 \text{ Torr},$$

donc

$$p' = p - \Delta p = 23,8 - 1,7 = 22,1 \text{ Torr}$$

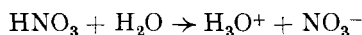
Mais si l'on admet que l'acide nitrique est entièrement dissocié en cation  $\text{H}^+$  (non hydraté) et anion  $\text{NO}_3^-$  (cas B), on trouve:

$$\Delta p = 23,8 \cdot \frac{3,18 \cdot 2}{44,4} = 3,4 \text{ Torr},$$

donc

$$p' = 23,8 - 3,4 = 20,4 \text{ Torr}.$$

Il est intéressant de calculer la valeur de  $p'$  pour la dissociation totale de l'acide nitrique en cation hydrogène hydraté et anion nitrate selon l'équation:



On obtient dans ce cas les valeurs suivantes (cas C):

1000 g  $\text{HNO}_3$  à 20% renferment: 3,18 ions-g  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; 3,18 ions-g  $\text{NO}_3^-$ ;  
 $44,4 - 3,18 = 41,2$  moles  $\text{H}_2\text{O}$  de solvant

$$\Delta p = 23,8 \cdot \frac{3,18 \cdot 2}{41,2} = 3,7$$

$$p' = 23,8 - 3,7 = 20,1 \text{ Torr}$$

Nous avons calculé les valeurs de  $p'$  pour les mélanges d'acide nitrique et d'eau à 20, 30 et 40%  $\text{HNO}_3$ . Dans le tableau 2, on trouve dans la 2<sup>e</sup> colonne les valeurs

expérimentales de  $p'$  (tension partielle de l'eau du mélange binaire  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ), tandis que les colonnes 3, 4 et 5 donnent les tensions calculées pour les 3 cas envisagés ci-dessus.

Tableau II. Tensions de vapeur calculées selon la loi de RAOULT

composition du liquide en g-% $\text{HNO}_3$	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ exp.	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ calculée (en Torr)		
		cas A	cas B	cas C
20	20,7	22,1	20,4	20,1
30	17,5	20,9	17,9	17,1
40	13,1	19,2	14,7	12,6

La fig. 4 montre que la courbe calculée pour le cas A (non-dissociation du  $\text{HNO}_3$ ) est très différente de la courbe expérimentale, tandis que les cas B et C concordent avec celle-ci d'une manière satisfaisante. La courbe C se rapproche encore davantage des valeurs réelles que la courbe B, ce qui justifie d'admettre la formation du cation  $\text{H}_3\text{O}^+$  lors de la dissociation de l'acide nitrique.

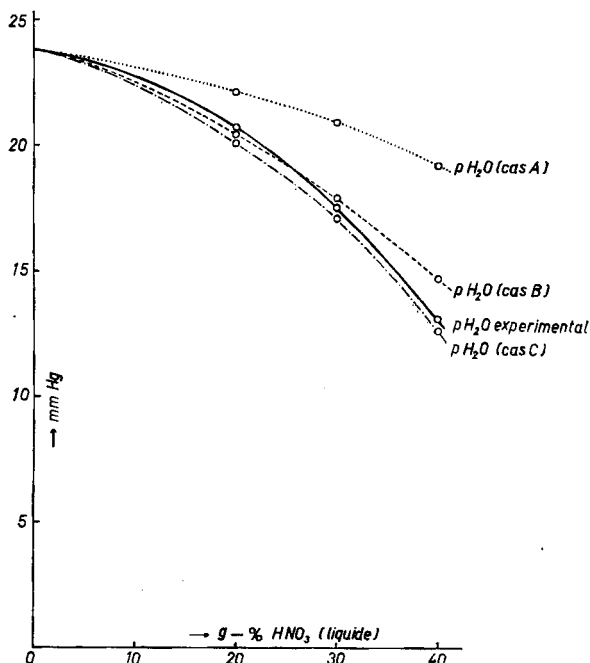


Fig. 4. Système binaire  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ .  
Tension partielle de l'eau à  $25^\circ$ , calculée selon la loi de RAOULT

#### RÉSUMÉ

1) Il est décrit une méthode pour la détermination de la composition, de la tension totale et des tensions partielles de la vapeur émise, à  $25^\circ$ , par des mélanges d'acide nitrique et d'eau.

2) Le diagramme de partage de l'équilibre liquide-vapeur du système binaire  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  est établi pour  $25^\circ$ . A cette température, l'azéotrope se trouve à 66,2%  $\text{HNO}_3$ .

3) Les calculs relatifs à la tension partielle de l'eau des mélanges binaires  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  montrent qu'il y a lieu d'admettre, dans des mélanges contenant moins de 40%  $\text{HNO}_3$ , la dissociation pratiquement totale de  $\text{HNO}_3$  en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{NO}_3^-$ .

Laboratoire de Chimie minérale et analytique  
de l'Université de Lausanne

## 206. Sur l'équilibre liquide-vapeur à $25^\circ$ de systèmes ternaires composés d'un nitrate, d'acide nitrique et d'eau

par R. Flatt et F. Benguerel

(28 VI 62)

Dans le mémoire précédent<sup>1)</sup>, nous avons décrit une méthode permettant de déterminer, à  $25^\circ$ , la composition et la tension de vapeur de mélanges d'acide nitrique et d'eau. Nous avons appliqué ce procédé aux cas de dissolutions d'un nitrate alcalin ou alcalino-terreux dans des solvants composés de  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Les solvants utilisés contenaient respectivement 50,34, 55,18 et 59,94%  $\text{HNO}_3$ . Nous avons opéré avec des solutions contenant 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 et 3,0 équivalents-grammes de nitrate par 1000 g de solvant.

Les résultats de nos expériences sont consignés dans le tableau I. Dans la 2<sup>e</sup> colonne nous indiquons la composition du solvant (en %  $\text{HNO}_3$ ) qui a servi à la dissolution du nitrate anhydre. Les valeurs se rapportant à la phase vapeur sont les moyennes de plusieurs déterminations.

On constate que les divers nitrates produisent des effets très différents sur la composition de la vapeur d'acide nitrique et d'eau. Dans le tableau II on trouve, pour les 3 solvants et les 6 nitrates employés, le %  $\text{HNO}_3$  de la vapeur en fonction de la concentration des nitrates. Ces valeurs ont servi à l'établissement des diagrammes de la fig. 1.

Lorsqu'on dissout du  $\text{KNO}_3$  dans des mélanges d'acide nitrique et d'eau, on observe une diminution de la teneur en  $\text{HNO}_3$  de la vapeur et une augmentation de celle de l'eau. Le  $\text{NaNO}_3$  a un effet inverse; les solutions de  $\text{NaNO}_3$  produisent une vapeur plus riche en  $\text{HNO}_3$  que la vapeur émise par les mélanges des deux solvants.

La différence entre ces deux nitrates provient du fait que le cation  $\text{Na}^+$  est plus fortement hydraté que le cation  $\text{K}^+$ . Lorsque le  $\text{NaNO}_3$  se dissout dans un mélange d'acide nitrique et d'eau, une partie de l'eau du solvant se fixe sur les ions  $\text{Na}^+$  sous forme d'eau d'hydratation. Le solvant est donc partiellement déshydraté, ce qui conduit à l'augmentation relative de la teneur en  $\text{HNO}_3$  du solvant et, par conséquent, à l'augmentation conjointe de la teneur en  $\text{HNO}_3$  de la vapeur.

<sup>1)</sup> R. FLATT & F. BENGUEREL, *Helv. 45*, 1765 (1962).