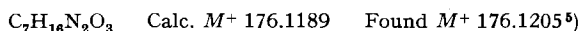
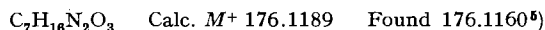


recrystallized from 15 ml of hot absolute ethanol. After standing overnight in refrigerator, 0.85 g of colorless hysoamine, m.p. 183–186°, were obtained. $[\alpha]_D^{26} = +39.8^\circ$ ($c = 2$, H_2O).



Preparation of N-Methyl-deoxystreptomine from Destomycin A. This amino cyclitol was prepared analogously to hyosamine; however, starting from 5 g of crude destomycin A, only 210 mg of crystalline, chromatographically impure material were obtained. This was first chromatographed on Bio-Rad resin (150 g, Dowex, 200–400 mesh, OH cycle) using water as eluent yielding 180 mg of still impure amino cyclitol $[\alpha]_D^{26} = -26.6^\circ$ (H_2O) (TLC., Merck Cellulose Plates, MeOH– $CHCl_3$ – NH_4OH 3:1:2 vol.). This material was rechromatographed on 25 g of cellulose (Schleicher & Schuell, grade 286) using MeOH– $CHCl_3$ – NH_4OH 3:1:2 vol. solvent mixture. Fractions of 15 ml were collected and examined by TLC. Fractions No. 1–7 were discarded. Fraction No. 8 gave 119 mg of crystalline, chromatographically homogeneous amino cyclitol melting at 120–126°, then resolidifying and melting at 160–162°. $[\alpha]_D^{26} = -31.1^\circ$ ($c = 1$, H_2O).



Preparation of Destomic Acid from Hygromycin B. This acid was prepared analogously to procedure described for its isolation from destomycin A [3]. The material was identical (IR., NMR., X-ray powder data and TLC.) with an authentic sample from the Japanese investigators⁴). M.p. 207–209°. $[\alpha]_D^{26} = +5.3^\circ$ ($c = 2$, H_2O).

We thank the following members of Molecular Structure Research Division of the Lilly Research Laboratories for recording physical and analytical data: Messrs. T. K. Elzey – PMR spectra; J. P. Hettle – mass spectra; G. M. Maciak and his associates – microanalyses; F. V. Beasley – ORD. and CD. spectra.

BIBLIOGRAPHY

- [1] R. L. Mann & W. W. Bromer, J. Amer. chem. Soc. 80, 2714 (1958).
- [2] P. F. Wiley, M. V. Sigal, Jr. & O. Weaver, J. org. Chemistry 27, 2793 (1962).
- [3] S. Kondo et al., J. of Antibiotics 18, 38, 192 (1965); 19, 137, 139 (1966).
- [4] D. E. Dorman, S. J. Angyal & J. D. Roberts, Proc. Nat. Acad. Sci. 63, 612 (1969); J. Amer. chem. Soc. 92, 1351 (1970).
- [5] D. E. Dorman & J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 92, 1355 (1970).
- [6] J. W. Emsley, J. Feeney & L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 2, p. 995, Pergamon, London 1966.
- [7] J. D. Roberts, F. J. Weigert, J. I. Kroschwitz & H. J. Reich, J. Amer. chem. Soc. 92, 1338 (1970).
- [8] R. V. Lemieux, R. K. Kulling, H. J. Bernstein & G. W. Schneider, J. Amer. chem. Soc. 80, 6098 (1958).
- [9] F. J. Weigert & J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 89, 2967 (1967); F. J. Weigert, M. Jautelat & J. D. Roberts, Proc. Natl. Acad. Sci. 60, 1152 (1968).

276. Equilibres d'ionisation et photoréduction du vanadium(V) dans l'acide sulfurique concentré

par M. Marcantonatos, R. Piguet et D. Monnier

Institut de Chimie minérale et de Chimie analytique de l'Université de Genève

(10 VI 70)

Summary. By spectrophotometry of dilute solutions of V_2O_5 in concentrated sulfuric acid $VV-H_2SO_4$ complexes are shown to convert slowly to V^{IV} monomers. Spectral, kinetic and equilibrium studies on these solutions suggest that this conversion involves a photoreduction of VV to V^{IV} dimeric species.

Les solutions des composés du vanadium dans l'acide sulfurique concentré n'ont été que très peu étudiées jusqu'à maintenant.

Selon *Mishra & Symons* [1a], les résultats de leurs déterminations conductimétriques sur les systèmes « $V_2O_5-H_2SO_4$ et $NH_4VO_3-H_2SO_4$ » ($\gamma = 2,4$) traduisent la formation prépondérante de $VO(HSO_4)_3$ et $VO(OH)(HSO_4)_2$, mais des études combinées conductimétriques et cryoscopiques de *Gillespie & coll.* [2] semblent démontrer que ces systèmes ne se comportent pas aussi simplement, les valeurs de γ et ν (facteurs resp. conductimétrique et cryoscopique) variant considérablement lorsque les concentrations soit de NH_4VO_3 soit de V_2O_5 passent de 1 à $6 \cdot 10^{-2} M$.

Ces particularités s'expliqueraient par la formation, outre de $VO(HSO_4)_3$ et de $VO(HSO_4)_4^-$, du complexe bicondensé $[VO(HSO_4)_2]_2O$, aux concentrations élevées, et de sa forme anionique $VO(HSO_4)_2 \cdot O \cdot V(HSO_4)_3O^-$.

Du fait, très vraisemblablement, des conditions opératoires et des concentrations utilisées, les auteurs cités ne parlent pas de la stabilité du système $V_2O_5-H_2SO_4$. De multiples déterminations spectrophotométriques UV. nous ont cependant montré qu'en solution diluée les complexes du vanadium (V) avec H_2SO_4 conc. sont instables et évoluent lentement par photoréaction vers des espèces dérivées du V^{IV} .

Dans le présent travail, nous étudierons le mécanisme de cette photoréduction dans le système $V_2O_5-H_2SO_4$.

Nous rapportons également quelques caractéristiques des solutions du V^{IV} dans l'acide H_2SO_4 conc.

Réactifs et appareillage. V_2O_5 , NH_4VO_3 et $VOSO_4 \cdot 5H_2O$: *p.a. Merck.* – Acide sulfurique ($d = 1,84$): *p.a. Merck.* Spectrophotomètres: *Beckmann DB-G* et *Zeiss PMQ II.* Cuves en quartz: $l = 0,1, 1, 4$ et 5 cm, thermostatées à 25° .

Evolution du système $V_2O_5-H_2SO_4$ conc. – *Relations $D(c)$.* Contrairement à ce qui a été rapporté [1a], les densités optiques D dévient de la loi de *Beer*, surtout aux fortes dilutions, voir la fig. 1 où nous représentons la densité optique D , mesurée aux maximums (220 et 330 nm) des deux principales bandes d'absorption et à différents temps après mise en solution, en fonction de la concentration de V_2O_5 .

Les déviations traduisent la tendance du système à se simplifier avec la dilution et le temps, la dilution favorisant la formation d'espèces moins absorbantes et le temps déplaçant le point de liaison entre les deux branches de droite vers les concentrations élevées, ce qui témoigne d'une évolution du système vers ces mêmes espèces à faible coefficient d'extinction moléculaire.

Modifications spectrales. L'étude de l'évolution de la forme et de l'intensité des bandes spectrales UV. dans le temps a montré (voir fig. 2) que le système $V_2O_5-H_2SO_4$ évolue d'autant plus lentement que l'intensité de la lumière à laquelle on expose les solutions sulfuriques est plus faible. En outre, l'évolution du système est d'autant plus rapide que la concentration de V_2O_5 est plus faible.

La figure 2 montre également qu'un vieillissement accéléré, par exposition d'une solution $2,5 \cdot 10^{-4} M$ à la lampe de W^1 , s'accompagne d'une modification nette des propriétés du système. Le spectre entre 190 et 240 nm comportant un seul maximum est, après 120 h, la superposition de spectres d'espèces de V^V et V^{IV} et devient, après

¹⁾ Lampe à filament de tungstène de 60 W. Pour tous nos essais, les solutions ont été éclairées à 20 cm de distance; temp. 20 à 25° .

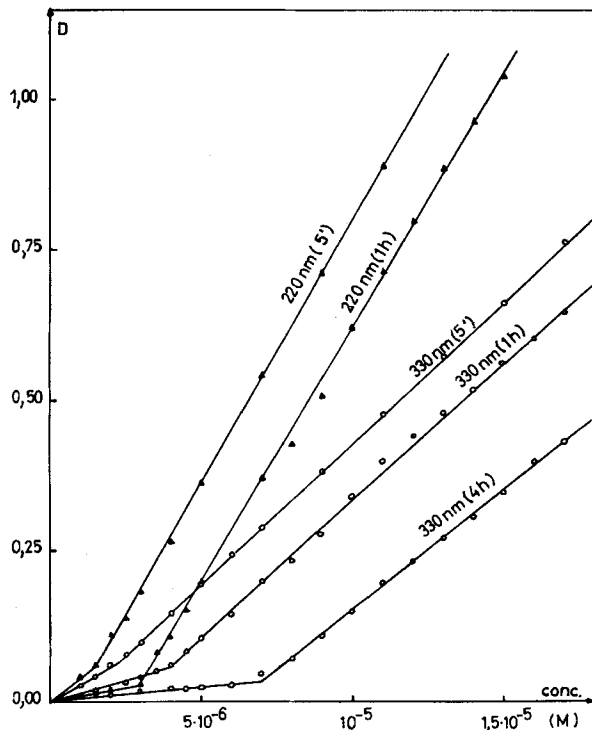


Fig. 1. Densité optique en fonction de la concentration de V_2O_5 à différents temps après la préparation des solutions ($l = 5$ cm)

408 h, identique²⁾ à celui d'une solution fraîche de $VOSO_4$ ³⁾. Ceci démontre une transformation $VV \rightarrow VIV$.

Nous avons également enregistré les spectres d'une solution de même concentration, conservée dans un ballon en verre inactinique⁴⁾. Son évolution est pareille mais nettement plus lente.

Effet de la dilution. Une autre évolution des solutions sulfuriques⁵⁾ de V_2O_5 est mise en évidence si, au bout d'un certain temps de vieillissement sous la lampe de W, on dilue une solution et en suit, en fonction du temps, les variations spectrales.

Dans ces conditions, la dilution modifie la proportion des principales espèces en présence. Le système évolue alors suivant une loi d'ordre différent de celui observé avant cette opération. Le système tend d'ailleurs, assez rapidement, vers un état d'équilibre (fig. 3).

²⁾ La différence entre l'intensité de bandes d'absorption d'une solution fraîche de $VOSO_4$ et celle de bandes d'une solution de V_2O_5 irradiée durant 408 h (fig. 2) est due à la présence de faibles quantités de monomères de VV encore non transformés. Une comparaison de la densité optique à 330 nm (spectres après 1 h, 408 h et de $VOSO_4$ (fig. 2)) permet d'estimer la présence de 3% d'espèces de VV monomères.

³⁾ Le spectre d'une solution sulfurique (95%) de VIV a déjà été publié [3].

⁴⁾ Verre pratiquement opaque aux radiations de λ inférieures à 550 nm.

⁵⁾ Conservées dans des ballons jaugés à bouchons rodés. Une étude de l'influence de l'eau a montré que des teneurs allant jusqu'à 4% (v/v) ne modifient nullement la cinétique de diverses réactions.

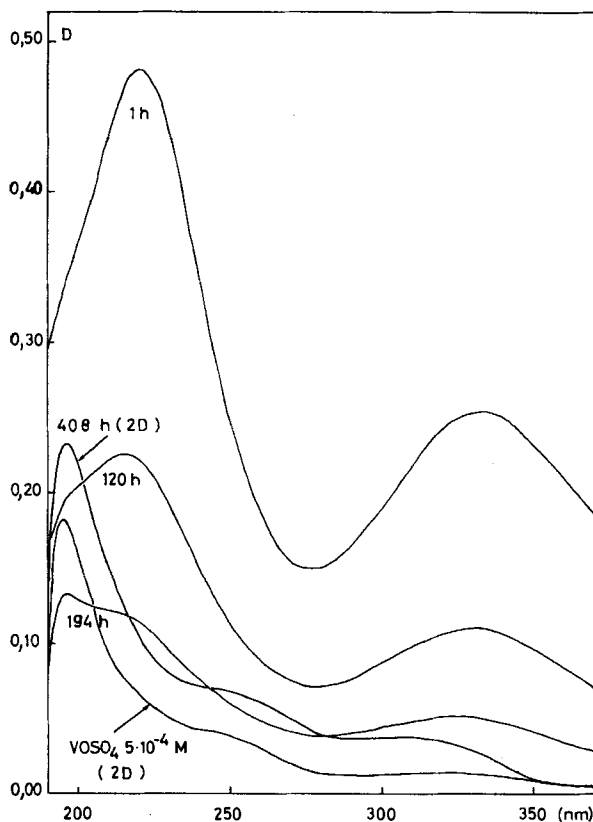


Fig. 2. Evolution de spectres de solutions sulfuriques de V_2O_5 $2,5 \cdot 10^{-4} M$ en fonction du temps: $l = 0,1$ cm, solution exposée à la lampe de W (2D signifiant que les valeurs des ordonnées ont été doublées)

La comparaison du spectre d'une telle solution de molarité $6 \cdot 10^{-6}$ en V^V et obtenue par dilution d'une solution $2,5 \cdot 10^{-4} M$ vieillie sous irradiation à la lampe de W durant 148 h, avec celui d'une solution de $VOSO_4$ $1,2 \cdot 10^{-5} M$ obtenue par dilution d'une solution fraîche de $VOSO_4$ $5 \cdot 10^{-4} M$ (fig. 4 (b) et (c)) conduit aux mêmes conclusions, à savoir qu'en solution sulfurique, V^V est réduit progressivement en V^{IV} .

En ce qui concerne le système $VOSO_4-H_2SO_4$, il est intéressant de noter qu'il comporte un équilibre entre diverses formes de degré de condensation probablement différent et que la dilution déplace cet équilibre en faveur de formes moins condensées (fig. 4 (a) et (b)).

Cinétique. La figure 5 montre que la cinétique de l'évolution d'une solution sulfurique de V_2O_5 $2,5 \cdot 10^{-4} M$ est, jusqu'à une certaine durée d'exposition aux radiations de la lampe de W, d'ordre nul, la densité optique D variant linéairement avec le temps. Il en est de même pour une solution de même molarité conservée dans du verre inactinique⁶⁾.

⁶⁾ Comme les solutions conservées dans du verre inactinique évoluent de façon tout à fait analogue, mais plus lentement, nous ne détaillerons pas ici leur comportement.

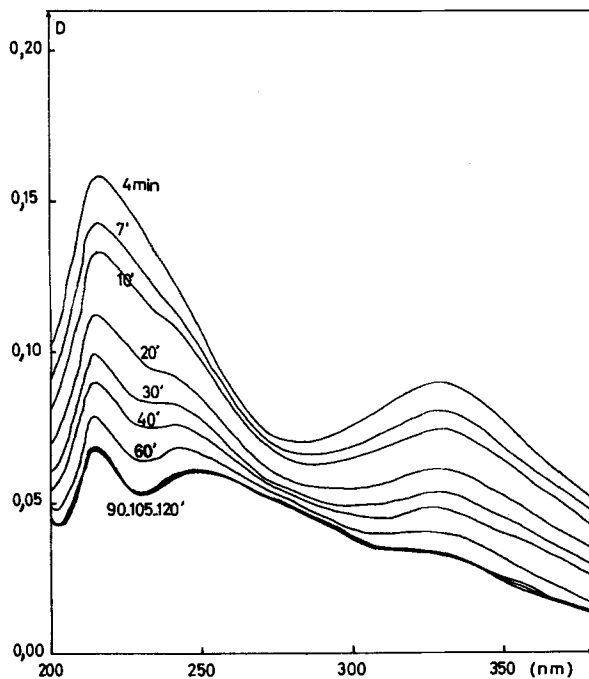


Fig.3. Spectres d'absorption UV d'une solution sulfurique de V_2O_5 ($6 \cdot 10^{-6} M$) à différents temps après préparation par dilution d'une solution $2,5 \cdot 10^{-4} M$ ayant été exposée 74 h à la lampe de W ($l = 4$ cm)

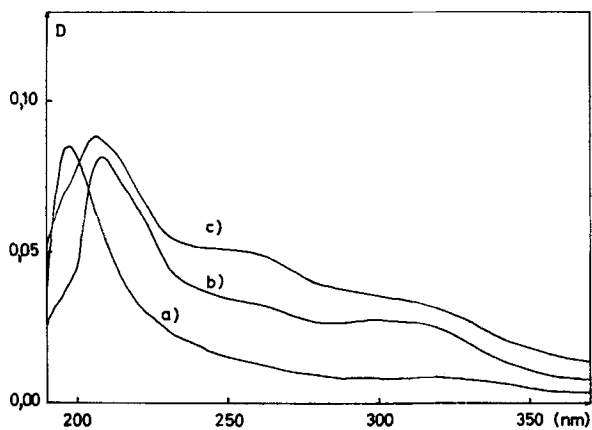


Fig.4. Spectres de solutions de:

- a) $VOSO_4$ $5 \cdot 10^{-4} M$ ($l = 0,1$ cm)
- b) $VOSO_4$ $1,2 \cdot 10^{-5} M$ ($l = 4$ cm)
- c) V_2O_5 $6 \cdot 10^{-6} M$ ($l = 4$ cm) après dilution d'une solution $2,5 \cdot 10^{-4} M$ exposée durant 148 h à la lampe de W

7) Cette solution n'est plus exposée aux radiations de la lampe de W.

Quant à l'évolution des solutions $6 \cdot 10^{-6} \text{M}$ obtenues par dilution de solutions mères ayant été irradiées pendant des temps différents depuis leur préparation, on constate que les courbes de D en fonction de t (fig. 6) ne correspondent plus à une cinétique simple, mais qu'elles sont représentatives de deux réactions simultanées, l'une d'ordre nul, déjà observé pour l'évolution de la solution mère, et l'autre du second ordre. Aussi, la variation de la densité optique est-elle donnée par:

$$-\frac{dD}{dt} = -\frac{d(D' + D'')}{dt} = K' + K'' D''^2, \quad (1)$$

la soustraction des ordonnées $D' = D'_0 - K't$ conduisant en effet à des expressions intégrées du 2^e ordre.

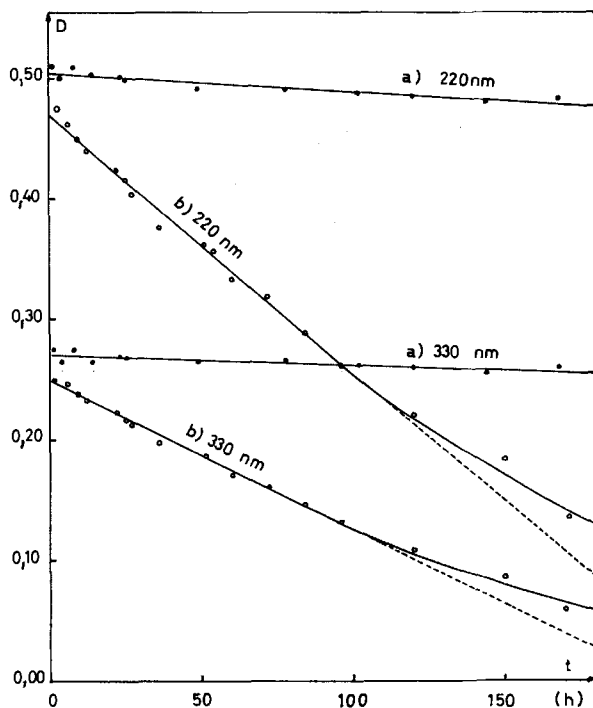


Fig. 5. Variation de la densité optique ($l = 0,1 \text{ cm}$) en fonction du temps [$V = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$]
a) verre inactinique; b) verre normal (exposition à la lampe de W)

Remarquons (fig. 6) que la transformation d'ordre zéro devient, avec la durée d'irradiation de la solution mère, de moins en moins importante et que l'expression (1) tend à se réduire en:

$$-dD/dt = K'' D''^2. \quad (2)$$

Comme, durant l'irradiation, la densité optique décroît pour devenir stationnaire (150 h d'irradiation (fig. 6f)), l'expression (1) doit être remplacée par (3):

$$\frac{d(D' + D'')}{dt} = K' + K'' [D'' - D''_e (D''_0 - D''_e)^{-2} (D''_0 - D'')^2] \quad (3)$$

avec D_e'' = densité optique à l'équilibre, correspondant à $t = \infty$, et D_0'' = densité optique au temps $t = 0$ (voir 1⁰).

En effet, en soustrayant D' de D ($\lambda = 220$ nm) (fig. 6) et en introduisant des valeurs de D'' dans la relation (4) [4], qui est l'intégrée de $f(D'')$, on obtient pour certaines valeurs de D'' des droites représentatives de linéaires homogènes (fig. 7).

$$\ln \frac{D_0'' - D_e'' D''}{(D'' - D_e'') D_0''} = K'' \left(\frac{D_0'' + D_e''}{D_0'' - D_e''} \right) t \quad (4)$$

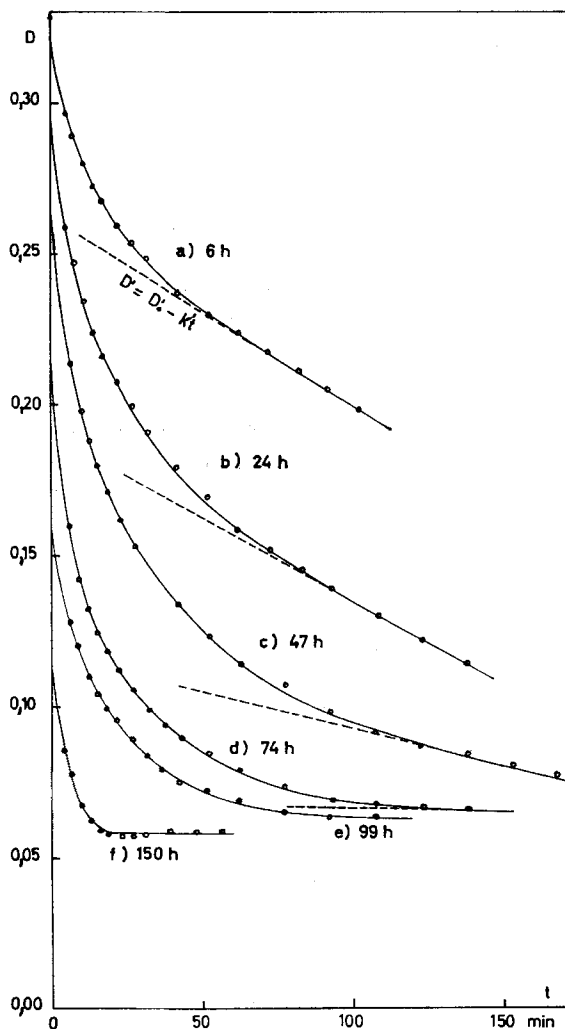
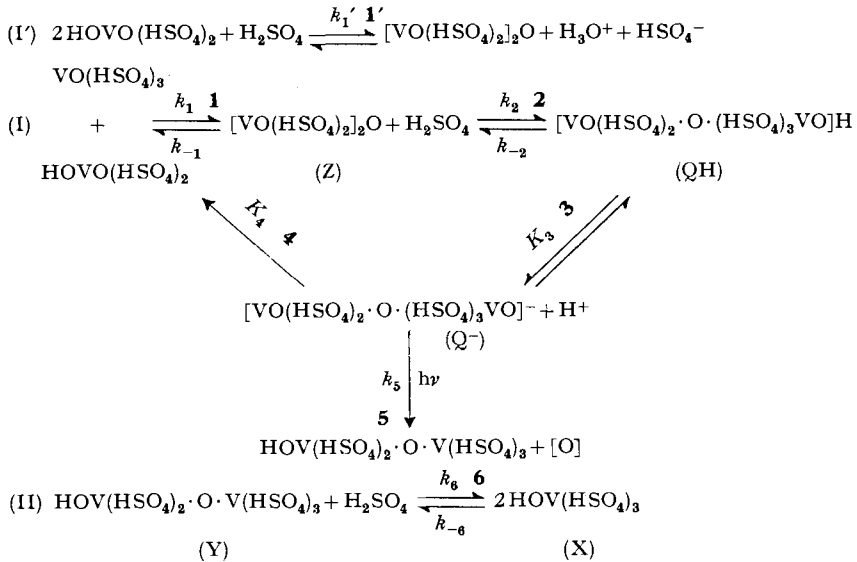


Fig. 6. Courbes $D = f(t)$ ($\lambda = 220$ nm, $l = 4$ cm, $[V] = 6 \cdot 10^{-6}$ M) obtenues après dilution d'une solution $2,5 \cdot 10^{-4}$ M irradiée d'abord pendant différents temps à la lampe de W

Notons que la simplification de la cinétique qui devient exprimable par une équation correspondant à un équilibre $A \rightleftharpoons 2 B$, se produit lorsque la solution mère évolue selon un ordre nettement différent de zéro (fig. 5b)).

Essai d'interprétation et proposition de mécanismes. Le schéma réactionnel suivant rend compte de tous nos résultats.



En effet, il est certain que dans nos conditions de travail et en accord avec les résultats et propositions de *Mishra & Symons* et *Gillespie et al.*, les monomères $\text{VO}(\text{HSO}_4)_3$ et $\text{HOVO}(\text{HSO}_4)_2$ doivent être prépondérants dans le système « $\text{V}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{SO}_4$ ».

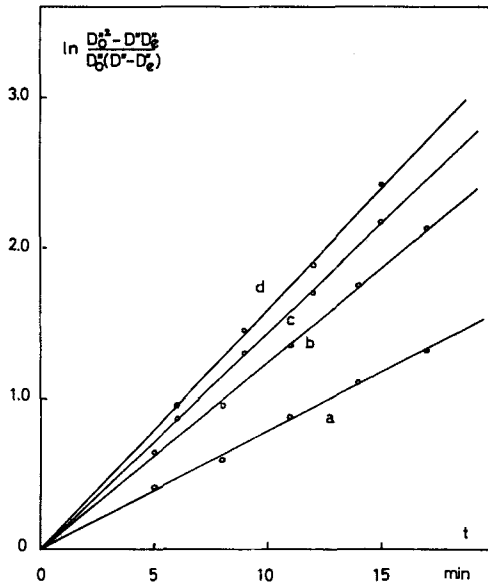


Fig. 7. Vérification de l'expression (4)

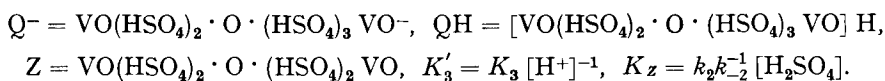
D_e^0 : a) 0,002 ($r = 0,996$); b) 0,009 ($r = 0,999$); c) 0,024 ($r = 0,999$); d) 0,017 ($r = 0,992$);
 r = coefficient de corrélation

Nous pensons néanmoins que le complexe bicondensé $[\text{VO}(\text{HSO}_4)_2]_2\text{O}$, dont l'existence est affirmée par *Gillespie* sur la base de valeurs variables de ν et γ peut, même dans nos conditions, coexister en très faible concentration, en équilibre, d'une part avec les complexes monomères et, d'autre part, avec $[\text{VO}(\text{HSO}_4)_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{HSO}_4)_3 \text{VO}] \text{H}$ qui constituerait la forme neutre de l'anion condensé $\text{VO}(\text{HSO}_4)_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{HSO}_4)_3 \text{VO}^-$, également proposé par *Gillespie*.

Une telle représentation primaire de l'état du système permettrait d'envisager une réduction, avec départ d'oxygène⁸⁾, au niveau de cet anion et de poser comme expression de la vitesse l'équation (5)

$$V_I = (k_4 + k_5) [Q^-] = (k_4 + k_5) K_3 [H^+]^{-1} [QH] = (k_4 + k_5) K'_3 K_Z [Z] \quad (5)$$

avec



Il est fort probable que, par le jeu des équilibres 1, 2, 1' et du fait notamment que $k_{-1} > k_1, k_2 > k_{-2}$, l'approximation $d[Z]/dt = 0$ soit satisfaite, réduisant ainsi (5) en (6), qui traduirait l'ordre zéro observé.

$$V_I = K_I. \quad (6)$$

L'étape (II) finale de l'évolution de la solution mère et qui ferait intervenir la forme « dimère réduit » est fortement favorisée par dilution.

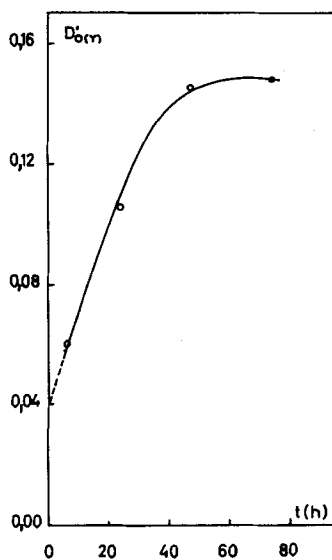


Fig. 8. Courbe $D'_0(\gamma) = f(t)$

t = durée (en h) d'irradiation à la lampe de W

⁸⁾ La réduction, à ce stade, établirait une étroite analogie avec le comportement du CrO_4^{2-} dans l' H_2SO_4 conc. [1a] [5].

Cette forme peut être mise indirectement en évidence par l'exploitation des données $D = f(t)$ obtenues après dilution de la solution mère (fig. 6). En effet, les valeurs extrapolées $D'_{0(Y)} = D''_0$ représentant les densités optiques proportionnelles à la somme des concentrations $[Y]_0 + [X]_0 = [Y]_0^{\prime 9)}$ et que l'on déduit par soustraction de D'_0 (voir p. 2324), croissent¹⁰⁾ par suite de l'augmentation en ses concentrations de la solution mère avec le temps d'irradiation, puis tendent vers un palier (fig. 8).

Après dilution de la solution mère, les conditions initiales seraient $[Y]_0 \neq 0$, $[X]_0 \neq 0$, et l'expression pour la vitesse:

$$v = v_I + v_{II} \quad (7)$$

avec,
$$v_I = -\frac{1}{\varepsilon' l} \frac{dD}{dt} = K_I \quad (8)$$

où ε' : coefficient d'extinction moléculaire moyen attribué aux espèces intervenant dans la réaction d'ordre zéro, D' : densité optique due à ces espèces, et

$$\begin{aligned} v_{II} &= -\frac{1}{\varepsilon_Y l} \frac{dD_Y}{dt} = k_6^s [Y] - k_{-6} [X]^2 \\ &= k_6^s ([Y] - [Y]_e) ([Y]_0' - [Y]_e)^{-2} ([Y]_0' - [Y])^2 \\ &= k_6^s ([Y] - [Y]_e) ([X]_0 + [Y]_0 - [Y]_e)^{-2} ([X]_0 + [Y]_0 - [Y])^2 \end{aligned} \quad (9)$$

où $k_6^s = k_6 [\text{H}_2\text{SO}_4]$, $[Y]_0' = [X]_0 + [Y]_0$.

En introduisant dans (9) les densités optiques avec pour symboles:

$D_{0(Y)}$, D_Y , $D_{e(Y)}$ = densité optique resp. initiale, au temps t et à l'équilibre, due au dimère Y; $D_{0(X)}$ = densité optique initiale due au monomère X;

$$D'_{0(Y)} = D_{0(X)} \varepsilon_X^{-1} + D_{0(Y)} \varepsilon_Y^{-1};$$

$$-\frac{1}{\varepsilon_Y l} \frac{dD_Y}{dt} = k_6^s \varepsilon_Y^{-1} l^{-1} [D_Y - D_{e(Y)} (\varepsilon_Y D'_{0(Y)} - D_{e(Y)})^{-2} (\varepsilon_Y D'_{0(Y)} - D_{(Y)})^2], \quad (10)$$

et en posant: $D_Y = D''$, $D''_0 = \varepsilon_Y D'_{0(Y)} = \varepsilon_Y D_{0(X)} \varepsilon_X^{-1} + D_{0(Y)}$, $D_{e(Y)} = D''_e$, $k_6^s = K''$

et
$$K_I = K' \varepsilon'^{-1} l^{-1},$$

les relations (8) et (10) conduisent à (3); sa vérification (p. 2324) ainsi que nos résultats d'études spectrales (fig. 2 et fig. 4a, b) et c)) sont en parfait accord avec le schéma réactionnel proposé.

Il est enfin à noter que le monomère $\text{HOV}(\text{HSO}_4)_3$ peut, par réaction ultérieure avec H_2SO_4 , conduire à l'espèce $\text{V}(\text{HSO}_4)_4$ qui est la forme du V^{IV} dans H_2SO_4 conc. proposée par *Mishra & Symons* [1 b].

Etude à l'équilibre. Un argument supplémentaire en faveur du mécanisme (II) est donné par la vérification de la relation [5]:

$$\log \xi V_t = \log \beta + i \log (1 - \xi) V_t \quad (11)$$

⁹⁾ $[Y]_0$ et $[X]_0$ = concentration initiale du dimère Y et du monomère X.

¹⁰⁾ La fonction $D'_{0(Y)} = D''_0$ (fig. 8) n'est pas initialement nulle du fait que, pour obtenir une concentration $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en V_2O_5 , une mise en solution dans l' H_2SO_4 exige environ 16 min à 100 °C. Aussi $D'_{0(Y)}$ correspond en réalité à $t \neq 0$.

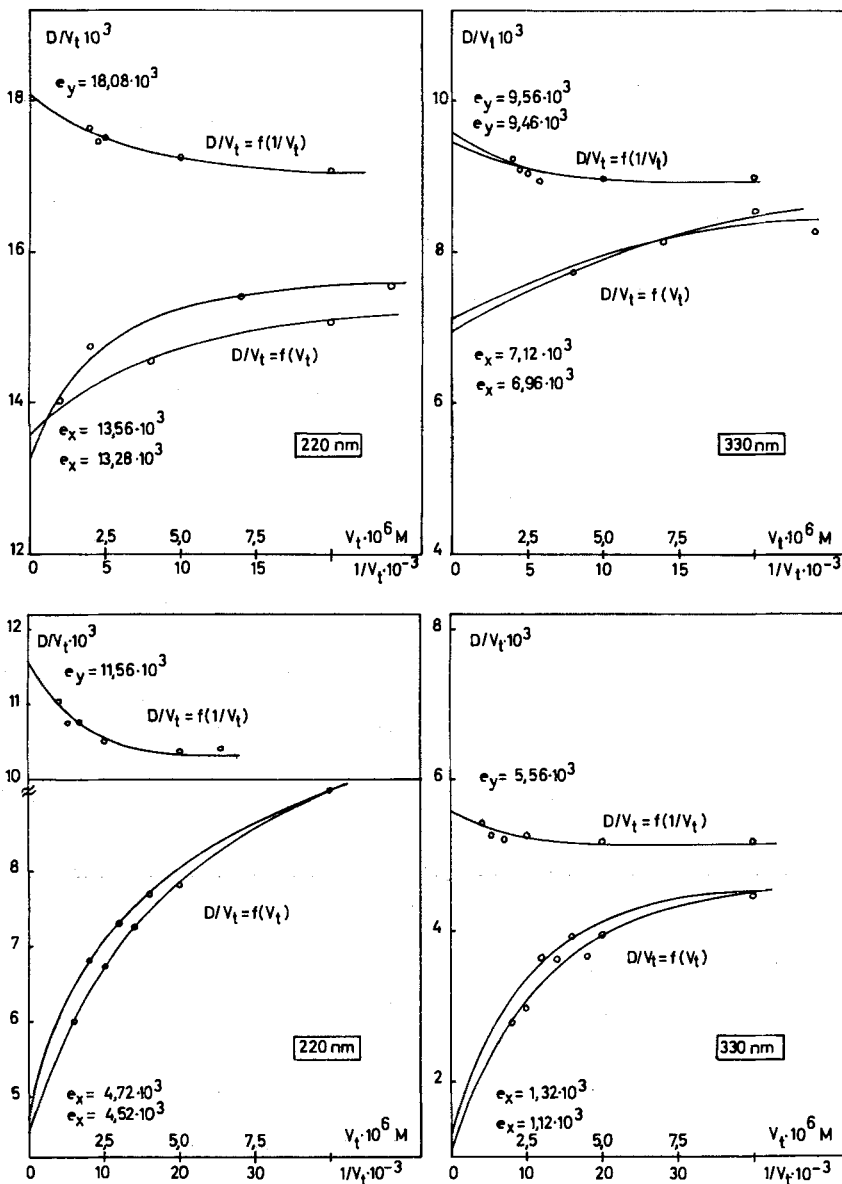


Fig.9 et 10. Evaluation graphique de e_y et e_x

pour $i = 2$, (V_t = concentration totale du vanadium, ξ = fraction de cette concentration combinée au dimère Y et $\beta = ct^e$) et valable pour l'équilibre:



En effet, a) en utilisant les valeurs de densité optique (voir tableau), mesurées à 220 et 330 nm, d'une série de solutions obtenues par dilution d'une solution de

Valeurs de D des solutions obtenues 6 min après dilution d'une solution $2,5 \cdot 10^{-4} M$ exposée 120 h à la lampe de W ($l = 0,1, 1, \text{ et } 4 \text{ cm}$) (cf. fig. 9 et 10)

Valeurs de densité optique rapportées à $l = 1 \text{ cm}$

$V_t \times 10^6 (M)$	$D(220 \text{ nm})$	$D(330 \text{ nm})$	$V_t \times 10^6 (M)$	$D(220 \text{ nm})$	$D(330 \text{ nm})$
0,4	0,058–0,058	0,031–0,030	4,0	0,658–0,664	0,349–0,351
0,7	0,108–0,109	0,057–0,057	5,0	0,847–0,860	0,448–0,452
1,0	0,154–0,153	0,085–0,086	10,0	1,70 –1,75	0,910–0,890
1,2	0,186–0,192	0,099–0,098	17,5	2,98 –2,98	1,55 –1,56
1,5	0,225–0,243	0,121–0,130	20,0	3,48 –3,55	1,80 –1,83
2,0	0,306–0,308	0,164–0,166	22,5	3,93–3,93	2,10 –1,99
3,0	0,480–0,482	0,258–0,256	25,0	4,40 –4,43	2,30 –2,32

V_2O_5 $2,5 \cdot 10^{-4} M$ vieillie durant 120 h environ sous la lampe de W (mesures de D effectuées 6 min après dilution),

b) en calculant ξ par:

$$\xi = (D/V_t - e_X) (e_Y - e_X)^{-1} \quad (13)$$

e_X et e_Y ¹¹⁾ ayant été évaluées par extrapolation graphique (fig. 9) [5] et

c) en exprimant $\log \xi V_t (\log (1 - \xi) V_t)$

on trouve que la droite de régression (r trouvé égal à 0,967) est exprimée par $y = 4,98 + 2,01 x$, ce qui est tout à fait compatible avec (12).

En répétant l'expérience avec un volume double de solution $2,5 \cdot 10^{-4} M$ et une lampe de W d'intensité plus faible, placée à la même distance, nous avons dû, pour nous retrouver dans ces conditions d'irradiation à peu près identiques, prolonger cette dernière durant 32 jours.

L'exploitation des résultats (fig. 10) a donné comme équation de la droite de régression $y = 5,63 + 2,03 x$ ($r = 0,938$).

Nous remercions le *Fonds National Suisse* grâce auquel nous avons pu entreprendre ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *H. C. Mishra & M. C. R. Symons*: a) *J. chem. Soc.* 1962, 4411; b) *ibid.* 1963, 4490.
- [2] *R. J. Gillespie, R. Kapoor & E. A. Robinson*, *Canad. J. Chemistry* 44, 1203 (1966).
- [3] *J. Arris & J. A. Duffy*, *J. chem. Soc.* 1964, 5850.
- [4] *A. A. Frost, R. G. Pearson*, «*Kinetics and Mechanism*», 2d ed., p.187, J. Wiley and Sons, New York 1961.
- [5] *M. Marcantonatos, M. I. Bernardo & D. Monnier*, *Helv.* 52, 291 (1969).

¹¹⁾ e_X et e_Y : densité optique par cm et par mole de V^{IV} combinée resp. à X et Y.