

CHROM. 11,608

MISE AU POINT D'UNE MÉTHODE D'ANALYSE DES OXYDES D'AZOTE DANS LES FUMÉES INDUSTRIELLES

I. ÉTUDE DE L'ACTION DU DIOXYDE D'AZOTE SUR L'ANILINE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

J. C. MORTIMORE

Société SOLLAC, Service Commun de l'Énergie, 57610 Seremange (France)

J. M. ZIEGLER

Laboratoire de Spectrométrie de Masse, Université Nancy I, 7 rue Albert Lebrun, B.P. 403, 54001 Nancy-Cédex (France)

et

J. F. MULLER*

Laboratoire de chimie Organique, Faculté des Sciences, Ile du Sauley, Université de Metz, 57000 Metz (France)

(Reçu le 23 octobre 1978)

SUMMARY

Method for the analysis of oxides of nitrogen in industrial smokes. I. Study of the action of nitrogen dioxide on aniline by gas chromatography

The action of an excess of aniline on nitrogen dioxide leads principally to a diazoaminobenzene solution in aniline, which has been studied by gas chromatography. The same mixture of compounds was observed as was obtained from a synthetic diazoaminobenzene solution. These compounds (benzene, *o*-aminodiphenyl, diphenylamine and azobenzene) were identified by coupling of gas chromatography with mass spectrometry. They result from the thermal decomposition of diazoaminobenzene, a mechanism for which is proposed.

INTRODUCTION

La plupart des processus de combustion, qu'il s'agisse de ceux de l'industrie, en particulier sidérurgique, ou de ceux des véhicules à moteur, conduisent à la formation d'oxydes d'azote. Ces derniers sont rejetés dans l'atmosphère par les fumées et ont tendance à s'accumuler dans l'air des villes ou dans celui des zones hautement industrialisées. Étant donné leur toxicité et leur grande réactivité chimique, ils constituent des polluants particulièrement dangereux; l'objet de ce travail consiste

* Adresse à laquelle la correspondance doit être adressée.

à proposer une méthode simple et peu coûteuse pour mesurer la teneur en oxydes d'azote des fumées industrielles.

Plusieurs méthodes d'analyse des oxydes d'azote soit dans l'atmosphère soit directement à l'émission, sont à l'heure actuelle utilisées. La plus connue est la méthode colorimétrique de Griess et Saltzman pour le dioxyde d'azote NO_2 ^{1,2}. Elle a été adaptée pour la mesure de l'oxyde nitrique NO après oxydation préalable de ce dernier par KMnO_4 ³. Elle est normalisée par l'AFNOR pour l'environnement⁴.

La spectrométrie de corrélation⁵ qui utilise la variation d'intensité des bandes d'absorption de NO_2 à 22,200 et à 24,200 cm^{-1} permet, pour sa part, la mesure de la teneur en NO_2 dans un panache de fumée. Très récemment un dosimètre très sensible a été mis au point⁶: l'oxyde nitrique réagit avec un réactif radicalaire sur support poreux pour donner un autre radical stable dont les signaux RPE (résonance paramagnétique électronique) sont quantifiés.

Pour les mesures industrielles, la chimie luminescence⁷⁻⁹ est à l'heure actuelle, étant donné sa fiabilité et la bonne précision des mesures ($\leq 2\%$), la méthode la plus utilisée bien qu'elle nécessite un appareillage relativement coûteux.

Jusqu'à présent, la chromatographie en phase gazeuse (CPV) n'a que très peu été utilisée que ce soit en élution directe ou indirecte.

En élution directe, de très nombreuses phases stationnaires ont été essayées: le silicagel^{10,11}, le tamis moléculaire^{12,13}, le Chromosorb^{14,15}, le Porapak¹⁶ et récemment le polytétrafluéthylène traité¹⁷. La plupart de ces adsorbants donnent des pics larges et nécessitent d'être conditionnés avec NO et NO_2 pur^{13,18}. Les mesures de la teneur en NO_2 ou NO dans les fumées industrielles par élution directe se sont toujours avérées délicates et peu précises que ce soit à cause de l'équilibre $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, des interférences avec les autres gaz présents ou avec la phase stationnaire¹⁹. A cela s'ajoute des phénomènes de corrosion à tous les niveaux de l'appareillage surtout en présence de vapeur.

La chromatographie indirecte (élution indirecte) consiste à faire réagir préalablement NO ou NO_2 sur divers composés, puis à analyser les produits de la réaction par CPV. Les quatre grandes classes de composés réagissent avec les oxydes ont été testées: les alcènes et dérivés du système conduisent à divers dérivés nitrés²⁰⁻²², mais les résultats diffèrent considérablement s'ils sont effectués en présence ou non d'oxygène²³. Le triphénylphosphite et le triéthylphosphite sont oxydés en phosphate correspondant soit par N_2O_4 soit par NO. Le rendement de la réaction varie avec l'oxyde d'azote: 75% pour N_2O_4 ^{24,25} et voisin de 100% pour NO²⁶. De même, l'oxygène présent dans les gaz peut modifier les résultats puisqu'il oxyde les phosphites en phosphates en présence de NO_2 , lequel jouerait le rôle de catalyseur²⁴. A basse température (-78°), NO conduit avec la plupart des amines aliphatiques à des sels généralement instables²⁷⁻²⁹. Pour sa part, NO_2 forme en phase aqueuse des sels avec diverses amines tertiaires (par exemple la triéthanolamine)³⁰ ou des composés d'addition avec les amines tertiaires³¹. Par contre l'action de NO ou NO_2 sur les amines aromatiques, telle que l'aniline, bien qu'envisagées pour NO, n'avait pas, jusqu'ici, été assez approfondie. C'est l'objet du travail suivant.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Composés de référence

Mis à part le diazoaminobenzène (8) qui a été synthétisé selon Grignard *et al.*

tous les autres composés de référence cités sont des produits commerciaux purifiés (par recristallisation ou sublimation). L'aniline utilisée est fraîchement distillée avant chaque essai.

Réaction de NO₂ sur l'aniline

Le dioxyde pur ou dilué dans l'azote (Air Liquide, Lyon, France) a une pureté supérieure à 99%. Les bouteilles de NO₂ dilué sont étalonnées par le fabricant avec une précision de 2%. Les tubes (de la bouteille au barboteur) sont en inox ou téflon afin d'éviter la perte de NO₂ par absorption sur les parois. Après passage des gaz dans le barboteur muni d'un embout fritté, le gaz est lavé dans l'eau pour éliminer les vapeurs d'aniline, puis séché sur une colonne de silicagel. Le débit est mesuré sur un rotamètre Brooks et le volume est évalué à l'aide d'un compteur hydraulique (graduation: 0.1 l).

La courbe d'étalonnage a été réalisée avec des bouteilles de NO₂ de différentes concentrations en passant 5 l de gaz à 40 l/h sur 5 ml d'aniline à la température ambiante. Cinq microlitres d'aniline ayant réagi, sont injectés dans le chromatographe avec une seringue Hamilton automatique Modèle 700-20.

Chromatographie en phase gazeuse

Le chromatographe est de marque Carlo Erba Modèle GT, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et de son électromètre Modèle SS 455. La colonne utilisée est en inox 5 mm I.D. de 5 m de longueur, remplie avec 5% d'Apiezon L sur Chromosorb silanisé (60-100 mesh). L'essai particulier de séparation a été fait avec 15% graisse silicone SE-30 comme phase stationnaire sur le même support et la même longueur de tube que celle d'Apiezon.

Les températures sont les suivantes: l'injecteur 320°, colonne et détecteur 250°, pour tous les essais sur la colonne d'Apiezon L. L'azote est le gaz porteur. Sa pression d'entrée est de 1.2 bar et son débit de 1.6 l/h. Les pics sont enregistrés sur un enregistreur potentiométrique SEFRAM type Servotrage où leurs surfaces sont mesurées par le produit de la demi-base fois la hauteur. La vitesse de défilement du papier est de 5 mm/min pour tous les diagrammes figurés dans nos essais.

Toutefois, les résultats analytiques sont comparables avec une colonne Apiezon L à 15% sur le même support (80-100 mesh). Dans ce cas, la température a été réglée uniformément à 290° (pression 3.3 bar et débit 3 l/h).

Couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse

L'appareil est un LKB 2091. La température de la source est fixée à 270°, celle du séparateur à 265°. La tension d'accélération est de 3500 V.

Le gaz vecteur est l'hélium, et les températures de la colonne ont été fixées à 160° pour la séparation du benzène et à 225° pour l'élution des pics sortant après l'aniline. Après chaque injection d'aniline, la colonne est portée à 270° pour l'épurer.

Le coefficient de charge de la phase stationnaire a été limité à 5% (au lieu de 15%) afin d'éliminer le plus possible le bruit de fond dû aux vapeurs de la phase lorsque la température est supérieure à 250°. La colonne utilisée est en verre (2.2 m de long et 2 mm de diamètre intérieur). Elle est remplie avec 5% d'Apiezon L sur Chromosorb W silanisé (60-80 mesh).

RÉSULTATS

L'action de NO_2 sur l'aniline a été étudiée en faisant barbotter ce gaz dilué dans l'azote à un débit donné dans une quantité déterminée d'aniline purifiée grâce à un embout fritté.

Analyse chromatographique

L'analyse du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse (colonne: 5% Apiezon L sur Chromosorb W) révèle outre celui de l'aniline, plusieurs pics bien séparés dont trois relativement importants (Fig. 1). Le degré de séparation est bien meilleur que celui obtenu avec d'autres colonnes (par exemple, 15% de silicone SE-30). L'introduction d'un étalon interne, l'hexadécane (C_{16}), dont le temps

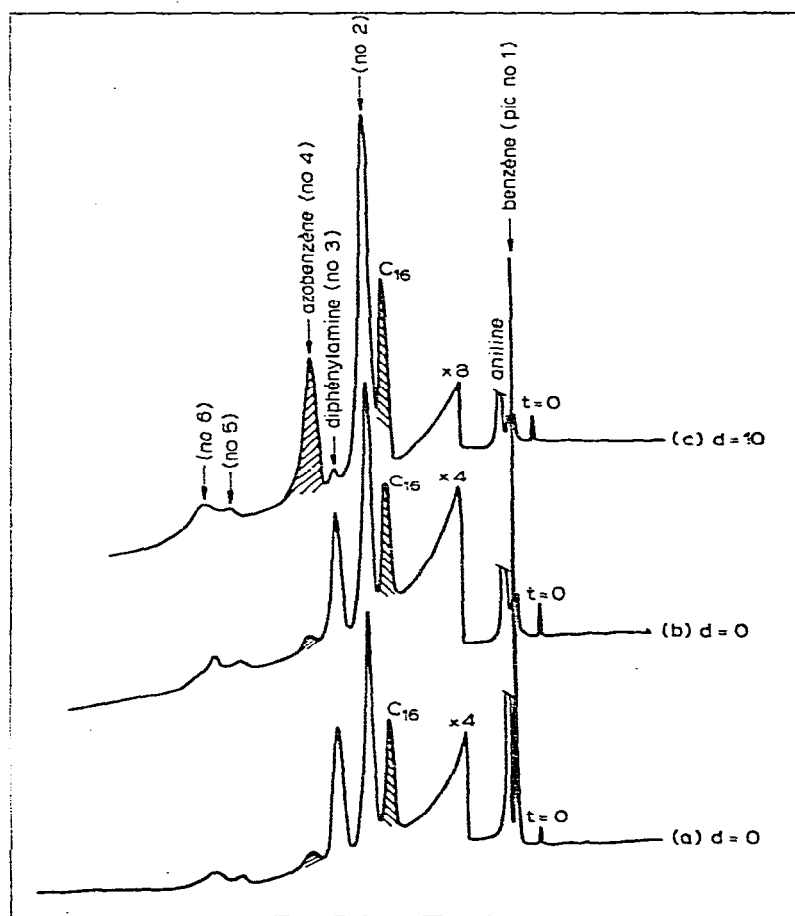


Fig. 1. (a) Chromatogramme du mélange réactionnel issu de l'action de NO_2 (250 ppm) sur 5 ml d'aniline ($d = 0$ cm). (b) Chromatogramme du diazoaminobenzène (57 mg) dissous dans 25 ml d'aniline ($d = 0$ cm). (c) Chromatogramme du diazoaminobenzène (57 mg) dissous dans 25 ml d'aniline ($d = 10$ cm). Colonne, Apiezon L à 5% de 3 m; température de l'injecteur, 320° ; température du four et du détecteur, 250° ; débit d'azote, 1,6 l/h; étalon interne, hexadécane (C_{16}). d représente la distance entre le haut de l'injecteur et le début de la phase stationnaire.

de rétention se situe entre le pic no. 2 et celui de l'aniline (Fig. 1) a permis de montrer qu'il existait une bonne corrélation entre le rapport des surfaces (pic no. 2/pic C_{16}) et la concentration en NO_2 (Fig. 4). La surface des autres pics est également proportionnelle à la concentration de NO_2 . De plus, les principaux constituants des fumées (l'anhydride carbonique, oxyde de carbone, l'oxygène et la vapeur d'eau) ne modifient pas ces résultats.

L'acide nitrique fumant réagit également sur l'aniline selon une réaction très exothermique. Lorsque les concentrations en HNO_3 sont inférieures à 10% en poids dans l'aniline, le chromatogramme du mélange réactionnel présente de nombreuses similitudes avec celui de la réaction de NO_2 .

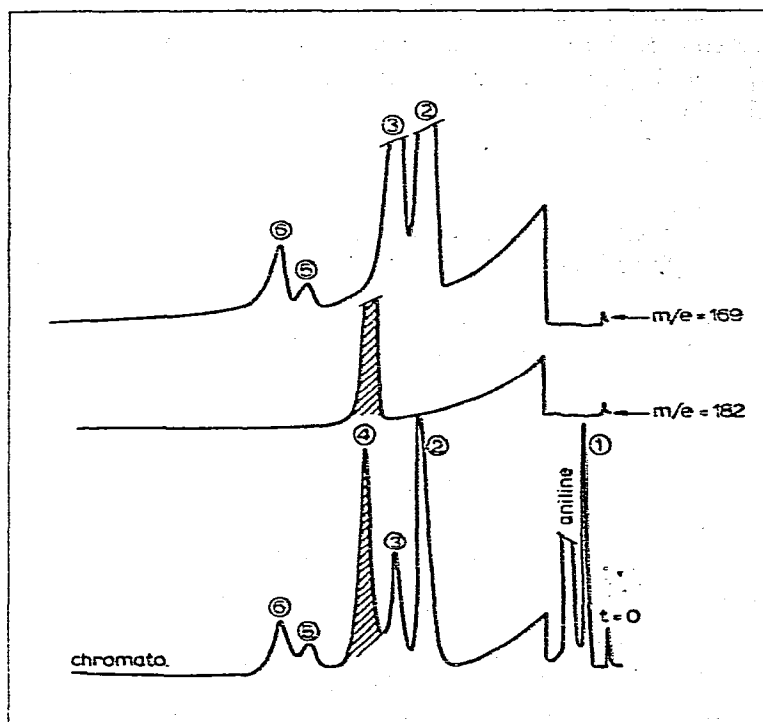


Fig. 2. Fragmentogramme obtenu à l'aide d'une colonne Apiezon L à 5% de 2.2 m et de diamètre intérieur de 2 mm. Températures: injecteur, 300°; four et détecteur, 210°. La détection des pics est réglée à $m/e = 169-182$. En dessous, le chromatogramme réalisé dans les mêmes conditions.

Identification des pics par spectrométrie de masse

Dans chacun des cas (Fig. 1) nous avons pris un spectre de masse au sommet de chaque pic chromatographique. De plus, le composé correspondant au pic no. 2 a été piégé, par chromatographie en phase gazeuse préparative, en quantité suffisante et avec un bon degré de pureté pour permettre une prise de spectre de masse par introduction directe.

Son spectre présente un ion moléculaire à $m/e = 169$ qui est aussi le pic de base. Sa fragmentation ainsi que les spectres IR et RMN correspondent en tous points à ceux de l' σ -aminodiphényle (2) de référence (Fig. 3).

Pour les autres pics, les temps de rétention (Fig. 1) et les spectres de masse obtenus au sommet du pic (Fig. 3) ont été comparés avec ceux de toute une série de composés de référence. Ainsi le benzène (1) (pic no. 1), la diphenylamine (3) (pic no. 3) et l'azobenzène (4) (pic no. 4) ont pu être identifiés aisément.

Les pics chromatographiques Nos. 5 et 6 se recouvrent partiellement et les spectres de masse n'étaient pas suffisamment significatifs à cause de la très faible quantité des composés et de la similitude des spectres. Les temps de rétention laissaient supposer un mélange de *m*- et de *p*-aminodiphényle (5 et 6), tous deux de masse molaire $M = 169$. Nous avons donc tracé le fragmentogramme de l'ion 169 qui se superpose parfaitement au chromatogramme et permet de confirmer un mélange de *m*- et *p*-aminodiphényle (Fig. 2)

Si l'on compare les spectres de masse de 2, 3, 5 et 6 obtenus par introduction directe des substances de référence, il apparaît que seule l'intensité relative de l'ion $(M - 1)^+$ par rapport à $M^+ = 169$ peut être un critère de différence: 75% pour 2, 50% pour 3, 21.8% pour 5 et 16.8% pour 6.

DISCUSSION

La présence de 2 et de 6 était un indice pour que le diazoaminobenzène (8) soit le seul produit intermédiaire formé par action de NO_2 sur l'aniline à 25° , puisque

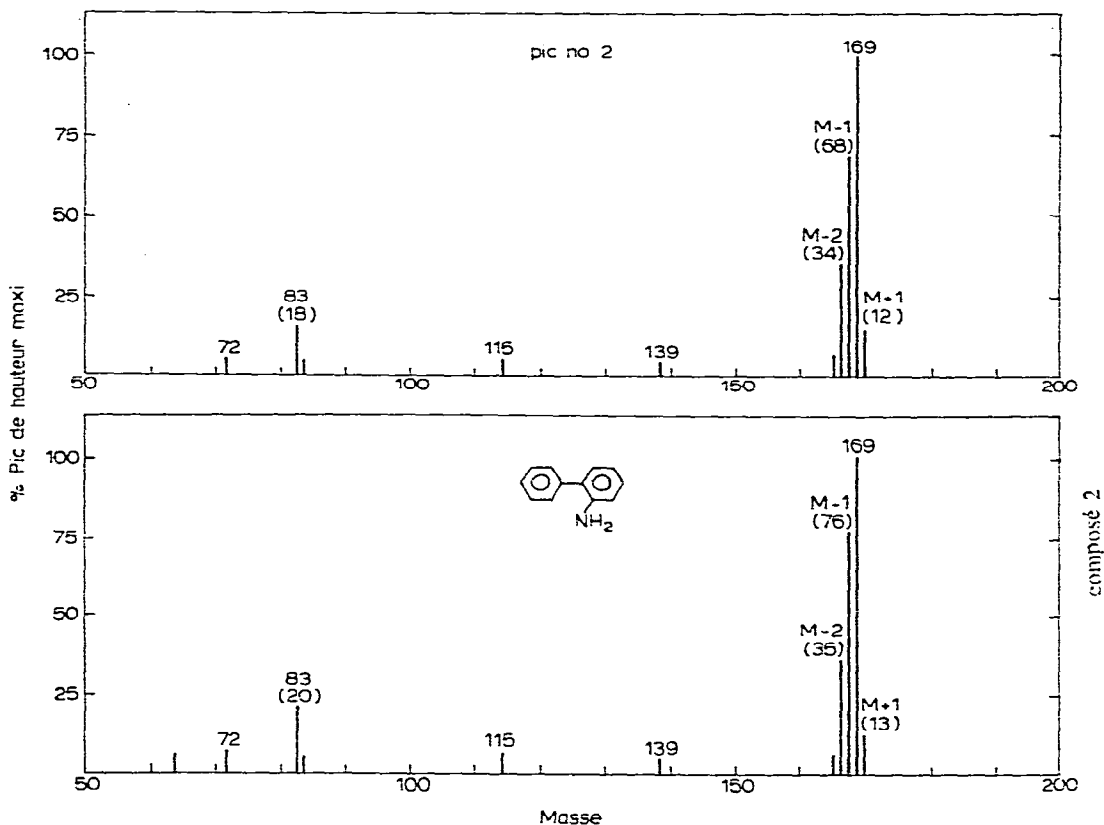


Fig. 3.

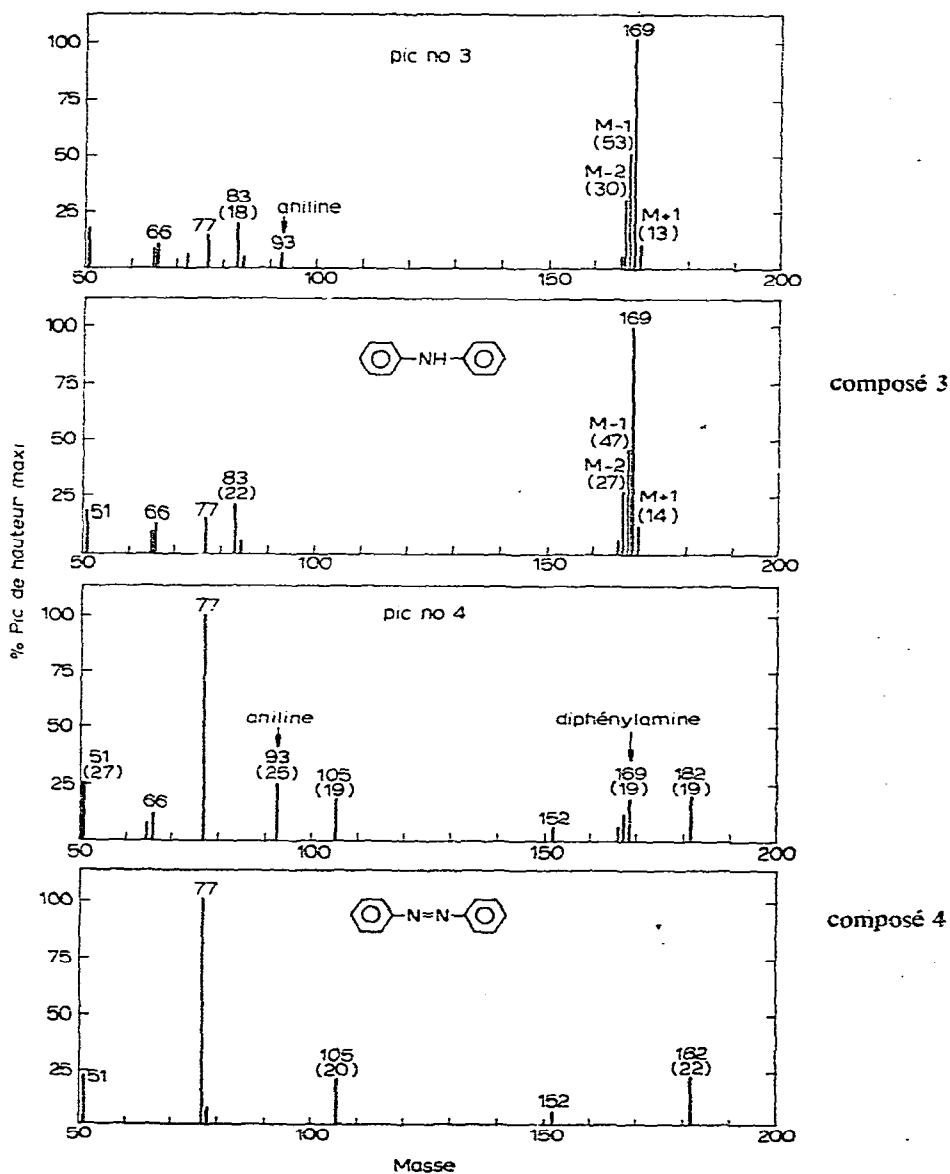
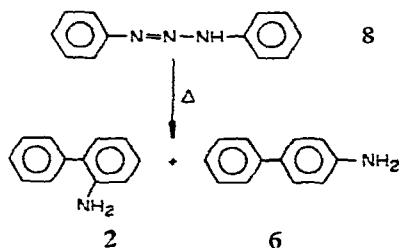


Fig. 3. Spectres de masse de l'*o*-aminodiphényle (pic no. 2), de la diphénylamine (pic no. 3) et de l'azobenzène (pic no. 4) comparés dans chaque cas à celui du composé de référence correspondant.

Grignard *et al.*³² avait montré que 2 et 6 étaient issus de la décomposition thermique du diazoaminobenzène (8), en particulier lorsque ce dernier est dissous dans l'aniline.



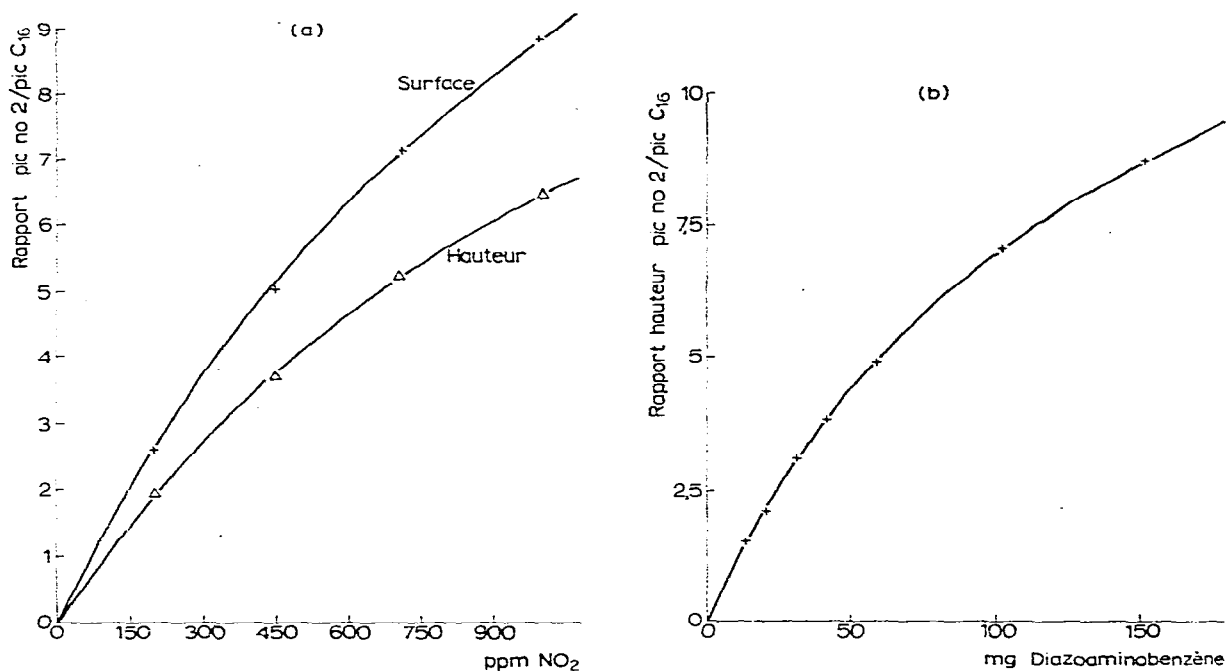


Fig. 4. (a) Courbe d'étalonnage donnant la concentration en NO_2 en fonction du rapport des surfaces ou des hauteurs du pic no. 2 sur celle du pic C_{16} . (b) Variation du rapport des hauteurs du pic no. 2 sur le pic C_{16} en fonction du poids de diazoaminobenzène dissous dans 25 ml d'aniline.

Le diazoaminobenzène (8), synthétisé selon³³, puis dissous dans l'aniline à diverses concentrations conduit, après injection de ces solutions, à des chromatogrammes en tout point identiques (y compris les proportions relatives des composés formés) à ceux obtenus par action de NO_2 sur l'aniline. La courbe d'étalonnage de la concentration de 8 en fonction du rapport des hauteurs du pic no. 2 sur le pic C_{16} pris comme référence a pu être établie (Fig. 4a). Elle est similaire à celle établie pour NO_2 (Fig. 4b).

Ainsi 57 mg de diazoaminobenzène dissous dans 25 ml d'aniline donne exactement la même réponse au chromatogramme que 5 l de NO_2 à 645 ppm dans l'azote, ayant barbotté dans 5 ml d'aniline avec un débit de 40 l/h. Ceci joint à d'autres mesures du même ordre, a permis de montrer que les rendements de la transformation de NO_2 en diazoaminobenzène (8) dans les conditions expérimentales décrites ci-après était de 40%.

De plus l'étude de la décomposition thermique de 8 en fonction de la température de l'injecteur du chromatographe (cf., Partie Expérimentale) a montré qu'au delà de 290° la température n'influence plus les proportions relatives des divers composés formés (Fig. 5).

Par contre, la plus ou moins grande proximité de la phase stationnaire vis à vis de l'injecteur modifie considérablement les pourcentages relatifs des composés issus de la décomposition thermique de 8. Lorsque la distance d entre l'injecteur et la phase stationnaire varie de 0 à 30 cm (Fig. 6), la quantité de benzène diminue ($\delta = -14 \pm 0.5\%$) tandis que celle d'azobenzène (4) augmente dans les mêmes propor-

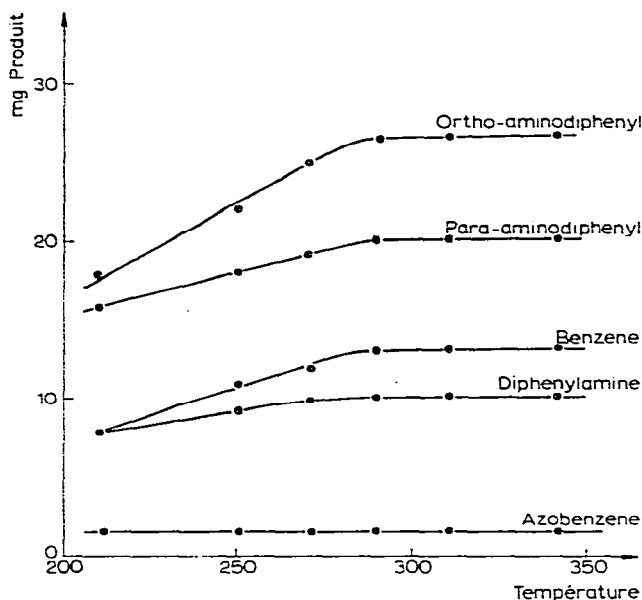
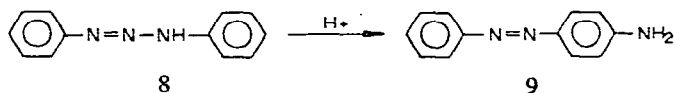


Fig. 5. Variation des pourcentages relatifs des différents composés issues de la décomposition de 100 mg de diazoaminobenzène dans 25 ml d'aniline en fonction de la température de l'injecteur. Colonne, Apiezon L à 15%; température du four et du détecteur, 290°.

tions ($\delta = +14 \pm 0.5\%$). Il en est de même pour la diphénylamine (3) qui diminue de $10 \pm 0.5\%$ alors que l'*o*-aminodiphényle (1) augmente de $10 \pm 0.5\%$. Par contre les proportions de 5 et de 6 varient peu.

Ainsi, dans un premier temps, NO_2 réagit sur l'aniline pour donner un ion diazonium, agent électrophile qui se couple avec l'aniline pour conduire au diazoaminobenzène (8). Ce dernier se décompose thermiquement dans l'injecteur du chromatographe en 1, 2, 3, 4, 5 et 6.

Cependant la copulation de l'ion diazonium sur l'aniline peut conduire lentement mais de façon irréversible au *p*-aminoazobenzène (9) surtout en milieu acide³⁴. Dans un solvant tel que CHCl_3 , la transformation de 8 en 9 a pu être suivie à 37° par RMN.



Or, une telle transformation, si elle avait eu lieu dans l'aniline pouvait fausser complètement les résultats, d'autant plus que 9 pur, dissous dans l'aniline puis chromatographié dans les mêmes conditions (colonne: 15% Apiezon L) conduit à plusieurs produits dont les temps de rétention sont très voisins de celui de l'aniline (Fig. 7).

Par contre lorsqu'il est injecté sur une colonne de silicone SE-30, il est élué normalement (Fig. 7), ce qui prouve que 9 se décompose sur une colonne Apiezon L. Dans les mêmes conditions (SE-30), le mélange issu de la réaction de NO_2 sur l'aniline ne présente pas de pic dont le temps de rétention soit égal à celui de 9. De plus, une solution de diazoaminobenzène dans l'aniline s'est avérée parfaitement stable à 40°.

Dans l'injecteur du chromatographe, la décomposition thermique du diazo-

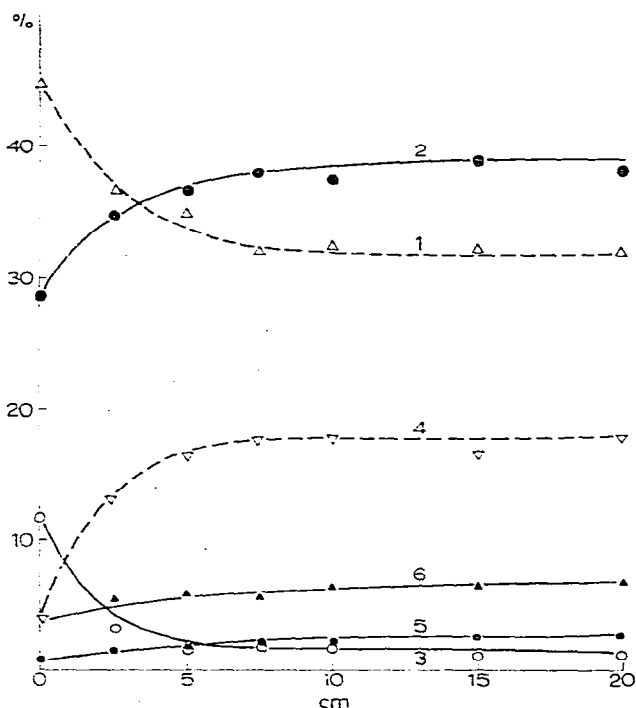


Fig. 6. Variation des pourcentages relatifs des différents composés issus de la décomposition de 57 mg de diazoaminobenzène dans 25 ml d'aniline en fonction de la distance d entre l'injecteur et le front de la phase stationnaire. Les courbes sont rigoureusement similaires pour le mélange issu de l'action de NO_2 (690 ppm sur 5 ml d'aniline).

aminobenzène se fait comme tous les composés azoïque selon un mécanisme radicalaire avec élimination partielle d'azote et formation des radicaux phényl et anilino. Les différentes formes mesomères de ce dernier se recombinaient avec le radical phényl

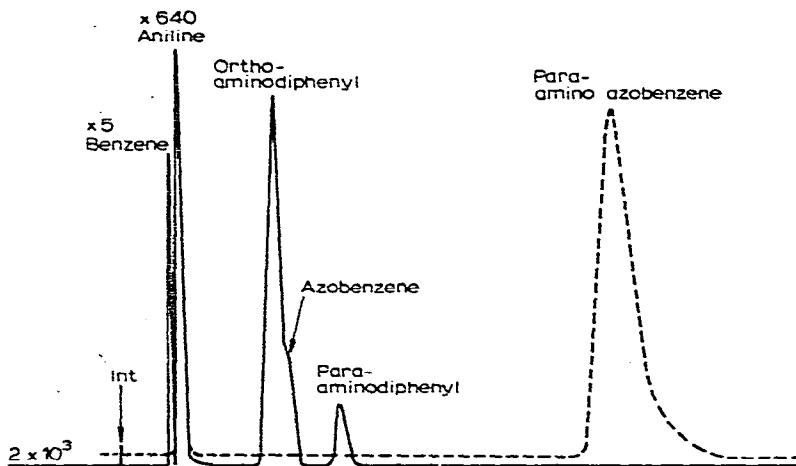


Fig. 7. Chromatogramme du mélange issu de l'action de NO_2 (690 ppm) sur 5 ml d'aniline avec une colonne de silicone SE-30 (ligne pleine) et, dans les mêmes conditions, chromatogramme du p -aminoazobenzène (9) (ligne pointillée).

pour former essentiellement la diphenylamine (3) et l'*o*-aminodiphényl (2). Si la distance d entre l'injecteur et la phase stationnaire augmente, c'est le radical anilino, le plus stable, qui se recombine avec le radical phényl pour donner, en majorité l'*o*-aminodiphényl (2) (Fig. 8).

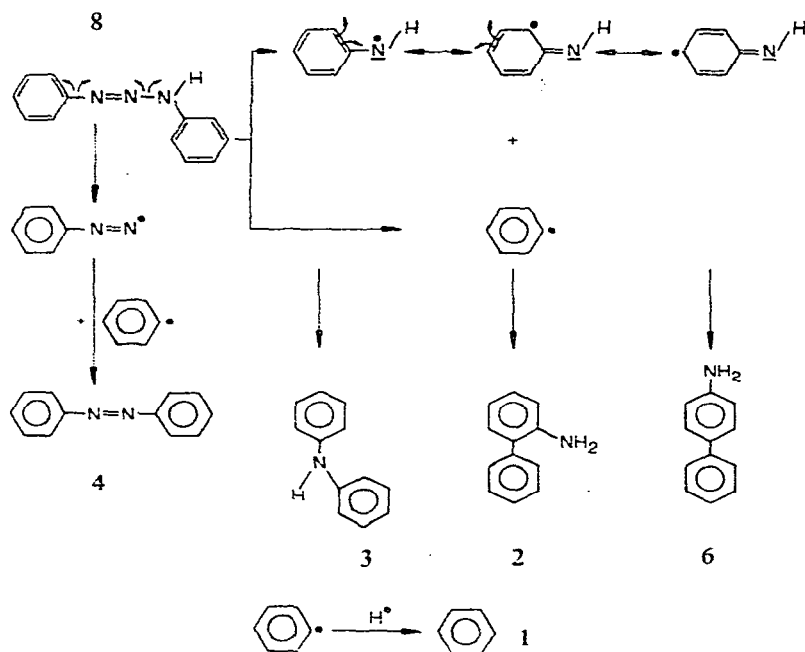


Fig. 8. Schéma réactionnel de la décomposition thermique du diazoaminobenzène (8).

De même, le radical phényl, lorsqu'il est très vite en contact avec la phase stationnaire redonne principalement le benzène (44% pour $d = 0$). Par contre lorsque la distance d augmente, il a le temps de se recombinaison avec le radical diazonium pour donner l'azobenzène (17.5% pour $d = 30$ cm) (Fig. 6).

CONCLUSION

Les résultats obtenus, bien que complexes, s'expliquent aisément. Ils ont pu être mis à profit pour mesurer la quantité de NO₂, ou de NO s'il est préalablement oxydé, dans les fumées industrielles (cf., Partie II³⁵). En effet, les autres gaz présents dans celles-ci, mis à part SO₂, ne perturbent pas les réactions. De plus, les résultats de la décomposition thermique du diazoaminobenzène sont reproductibles et stables dans le temps lorsque la distance d est supérieure à 10 cm. Dans ce cas le pic choisi pour évaluer la concentration de NO₂ dans le gaz correspond à celui de l'*o*-aminodiphényl (2).

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient chaleureusement Monsieur G. Rousseau, Ingénieur en Chef, et Monsieur H. Kessler, Ingénieur, de la Société SOLLAC à Sérémange. Ils

ont donné toutes les facilités pour qu'une grande part de ce travail puissent se réaliser au sein du laboratoire du Service Commun de l'Énergie qu'ils dirigent.

RÉSUMÉ

L'action du dioxyde d'azote sur l'aniline en excès à température ambiante conduit essentiellement à une solution de diazoaminobenzène dans l'aniline. L'injection de cette solution dans un chromatographe en phase gazeuse a été étudiée. Un mélange de composés identiques à ceux mis en évidence à partir d'une solution de diazoaminobenzène de synthèse a été observé. Ces composés (principalement le benzène, *o*-aminodiphényl, la diphenylamine et l'azobenzène) ont été identifiés par couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec un spectromètre de masse. Ils sont le résultat de la décomposition thermique du diazoaminobenzène dont le mécanisme est proposé.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. Griess, *Chem. Ber.*, 12 (1889) 427.
- 2 B. E. Saltzmann, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 1949.
- 3 B. E. Saltzmann, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 135.
- 4 *Norme Française homologuée*, NF, X 43-009, décembre 1973.
- 5 F. Gourdon et R. Struebel, *Pollut. Atmos.*, 68 (1975) 323.
- 6 J. S. Nadeau et D. G. B. Boocock, *Anal. Chem.*, 49 (1977) 1672.
- 7 J. D. Allen, *J. Inst. Fuel*, (1973) 123.
- 8 J. Sigsby, J. F. Black et T. Bellar, *Environ. Sci. Technol.*, 7 (1973) 51.
- 9 A. Fontijn, A. Sagadell et R. Ronco, *Anal. Chem.*, 42 (1970) 575.
- 10 Sakaida, R. Rinker et R. Cuffel, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 32.
- 11 A. Lawson et H. G. McAdie, *J. Chromatogr. Sci.*, 8 ((1970) 731.
- 12 P. J. Kipping et P. G. Jeffery, *Nature (London)*, 200 (1963) 1314.
- 13 R. Dietz, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 1576.
- 14 C. W. Quinlan et J. R. Kittrell, *J. Chromatogr. Sci.*, 10 (1972) 691.
- 15 C. C. Borland et E. Scual, *J. Ass. Offic. Agr. Chem.*, 42 (1959) 579.
- 16 G. Castello et S. Munari, *Chim. Ind. (Milan)*, 51 (1969) 469.
- 17 J. Amouroux, D. Rapakoulis et A. Saint-Yrieix, *Analisis*, 5 (1977) 372.
- 18 D. Clay et S. Lynn, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 1205.
- 19 J. M. Trowell, *J. Chromatogr. Sci.*, 9 (1971) 253.
- 20 N. Levy, C. W. Scaife et W. Smith, *J. Chem. Soc.*, (1948) 52.
- 21 L. Jonkmann, H. Muller et J. Kommander, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5833.
- 22 J. F. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2480.
- 23 J. C. Mortimore, *Thèse d'Ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM)*, Metz, 28 juin 1977; Répertoire dans le *Bulletin Synoptique de Documentation Thermique de l'IFCE*, 1977, No. 191, p. 44, ref. 36737.
- 24 L. P. Kuhn, J. O. Doali et C. Wellman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1960) 4792.
- 25 R. Longhi, R. O. Ragsdale et R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 768.
- 26 J. Cox et F. H. Westheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5441.
- 27 R. S. Drago et F. E. Paulik, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 96.
- 28 R. S. Drago et B. R. Karstetter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1819.
- 29 R. S. Drago, R. O. Ragsdale et D. P. Eyman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1968) 4337.
- 30 J. S. Nadeau et D. G. B. Boocock, *Anal. Chem.* 49 (1977) 1448.
- 31 D. A. Dauenport, H. J. Burkhardt et H. H. Sisler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4175.
- 32 V. Crignard, G. Dupont et R. Locquin, *Traité Chim. Org.*, 12 (1950) 343.
- 33 V. Crignard, G. Dupont et R. Locquin, *Traité Chim. Org.*, 12 (1950) 393.
- 34 V. Crignard, G. Dupont et R. Locquin, *Traité Chim. Org.*, 15 (1948) 405.
- 35 J. C. Mortimore, Klein, G. Rousseau et J. F. Muller, en préparation.