

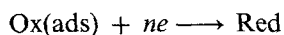
# *Étude de la réduction électrochimique de $AlCl_3$ dans le diméthylsulfoxyde à 25° C*

YANNIS CHRYSSOULAKIS, SOFIA KALOGEROPOULOU, ALEXANDRA PROTOPAPPA, GEORGIA MANOLI

*Laboratoire de Chimie-Physique et d'Electrochimie Appliquée, Ecole Polytechnique d'Athènes, 42 rue Patission, Athènes, Grèce*

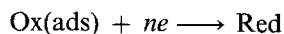
Received 20 December 1984; revised 16 April 1985

La réduction électrochimique de  $AlCl_3$  dans le diméthylsulfoxyde à 25° C a été étudiée par voltammétrie à balayage triangulaire de tension sur électrode de platine. Sur cette électrode le mécanisme de réduction est un processus qui correspond au schéma cinétique:



où Ox est irréversiblement adsorbé à la cathode. Le pic de la réduction des ions  $Al(III)$  se situe à  $-1.96 \pm 0.05$  V par rapport à l'électrode de référence qui est constituée par la demi-pile  $Ag/AgCl_2^-$   $10^{-3}$  M, LiCl 0.1 M. Il est précédé par un autre pic mal défini vers  $-1.74$  V qui est probablement dû à la réaction parasite de réduction des protons, présents en traces dans la solution d'électrolyse. Le paramètre  $an_a = 0.45 \pm 0.05$  est calculé sur l'ensemble des courbes expérimentales.

The electrochemical reduction of  $AlCl_3$  in dimethylsulphoxide at 25° C was studied by triangular voltammetry on platinum electrodes. The reduction mechanism corresponds to the kinetic scheme:



where Ox is irreversibly adsorbed on the cathode. The reduction peak of the aluminium ions,  $Al(III)$ , appears at  $-1.96 \pm 0.05$  V versus the reference electrode which is the half cell  $Ag/AgCl_2^-$   $10^{-3}$  M, LiCl 0.1 M. It is preceded by another badly defined peak around  $-1.74$  V, very probably due to the reduction of the protons present in traces in the electrolyte solution. The value of the quantity  $an_a$  (where  $a$  is the transfer coefficient and  $n_a$  is the number of electrons involved in the rate determining step) was determined as  $0.45 \pm 0.05$  from measurements of all the experimental curves.

## 1. Introduction

Les solvants aprotiques tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO), le carbonate de propylène (CP), le diméthylformamide (DMF), l'acetonitrile etc. sont fréquemment utilisés comme milieux réactionnels pour l'étude des réactions électrochimiques, car ils sont caractérisés par des constants diélectriques modérément grandes et par une disponibilité très réduite des protons, ce qui simplifie les mécanismes réactionnels [1–4].

Nous avons utilisé le DMSO car il est peu cher, n'est pas directement toxique et il est dis-

ponible dans le commerce en qualité RP qui contient des traces d'eau ( $\sim 100$  p.p.m.) [2, 5] ce qui permet une utilisation directe, sans purification préalable. A l'heure actuelle nous connaissons très peu de travaux concernant le dépôt cathodique de l'aluminium dans les milieux aprotiques organiques [5–10].

Le présent travail constitue une approche de l'étude de la réaction cathodique qui correspond à la réduction de l'aluminium dans le DMSO à température ambiante en utilisant la voltammétrie à balayage triangulaire.

## 2. Partie expérimentale

### 2.1. Solutions

La solution  $10^{-1}$  M en perchlorate de tétraéthylammonium (TEAP) (Fluka puriss) est préparée à partir de DMSO utilisé sans purification préalable (Fluka puriss). En raison de la grande affinité du solvant pour l'eau nous le 'stockons' dans sa bouteille d'origine dans laquelle nous ajoutons de l'alumine neutre (Merck). Pour la même raison le mélange solvant-électrolyte support mis dans la cellule d'électrolyse repose sur une couche fine d'oxyde de baryum (Fluka puriss) qui joue le rôle du capteur des protons. Nous conservons une atmosphère inerte pendant toute la durée de la manipulation à l'aide d'un courant d'argon desséché au préalable au moyen de zéolithes. Le soluté est le chlorure d'aluminium anhydre ( $\text{AlCl}_3$ ) (Fluka puriss) sous forme de pastilles, que nous conservons également sous atmosphère contrôlée. Il est introduit dans la cellule d'électrolyse par l'intermédiaire d'un sas qui évite toute hydratation et se dissout lentement dans le mélange DMSO-TEAP à l'aide d'un agitateur [5, 7].

### 2.2. Cellule d'électrolyse — électrodes

La cellule d'électrolyse est un cylindre de verre Pyrex (6 cm de diamètre extérieure et 3 cm de hauteur). Son extrémité supérieure est étanche et fermée par un couvercle en verre Pyrex également, perforé pour le passage des électrodes, électrode de travail (ET), électrode de référence (ER) et contre électrode (CE), du tube servant à l'introduction du soluté et du thermomètre. L'ensemble repose sur une plaque thermostatée, qui maintient la température à  $25^\circ\text{C}$ .

L'électrode de travail est un fil de platine ( $\Phi$ : 0.5 mm) de surface  $S = 23.7 \times 10^{-2} \text{cm}^2$ , immergé dans l'électrolyte à une profondeur déterminée avec précision. La contre électrode est un cylindre en carbone vitreux (Carbone Lorraine V10) de grande surface, voisine de  $9.1 \times 10^{-1} \text{cm}^2$ . Notre électrode de référence est celle proposée par Demezet [3, 4, 11]. Elle est constituée par la demi-pile  $\text{Ag}/\text{AgCl}_2^- 10^{-3} \text{M}$ ,

$\text{LiCl}$  0.1 M, et satisfait les conditions nécessaires pour être utilisée comme ER dans ce milieu. Dans la suite tous les potentiels seront rapportés à cette électrode de référence citée ci-dessus.

### 2.3. Circuit électrique

La cellule d'électrolyse est alimentée à l'aide d'un potentiostat PAR 173 piloté par un générateur de signaux PAR 175. Le courant est directement enregistré à l'aide d'un enregistreur X-Y PAR.

## 3. Étude de la réaction cathodique du dépôt de l'aluminium

### 3.1. Domaine d'électroactivité du bain d'électrolyse

Le domaine d'électroactivité de l'électrolyte mesuré dans une solution exempte de chlorure d'aluminium est limité du côté anodique par une vague qui débute vers  $+0.9 \text{V}$  sur une électrode de platine pour une vitesse de balayage  $v = 0.5 \text{V s}^{-1}$ . Cette vague ne peut être attribuée qu'à l'oxydation du solvant ou de l'anion de l'électrolyte support [3, 4].

Si on polarise la même électrode de travail négativement par rapport à l'électrode de référence pour la même vitesse de balayage nous obtenons dans le domaine cathodique, une vague vers  $-2.1 \text{V}$  (Fig. 1a), qui correspond à la réduction du cation de l'électrolyte indifférent. Notons toutefois que cette valeur du potentiel qui caractérise la limite cathodique varie en fonction de la teneur en eau du solvant contenant l'électrolyte support [3, 4].

### 3.2. Réduction des ions de l'aluminium

Dans un électrolyte contenant  $1.5 \times 10^{-5} \text{mol cm}^{-3} \text{AlCl}_3$  à  $25^\circ\text{C}$ , nous avons mis en évidence sur électrode de platine, pour  $v = 0.5 \text{V s}^{-1}$  un pic de réduction des ions  $\text{Al(III)}$  au potentiel  $e_p = 1.96 \pm 0.05 \text{V}$  dont l'amplitude augmente au fur et à mesure que nous ajoutons des quantités croissantes en  $\text{AlCl}_3$  dans le bain d'électrolyse. Dans un solvant organique polaire, tel que l'acétonitrile, Galova [12] propose un schéma de dissociation des

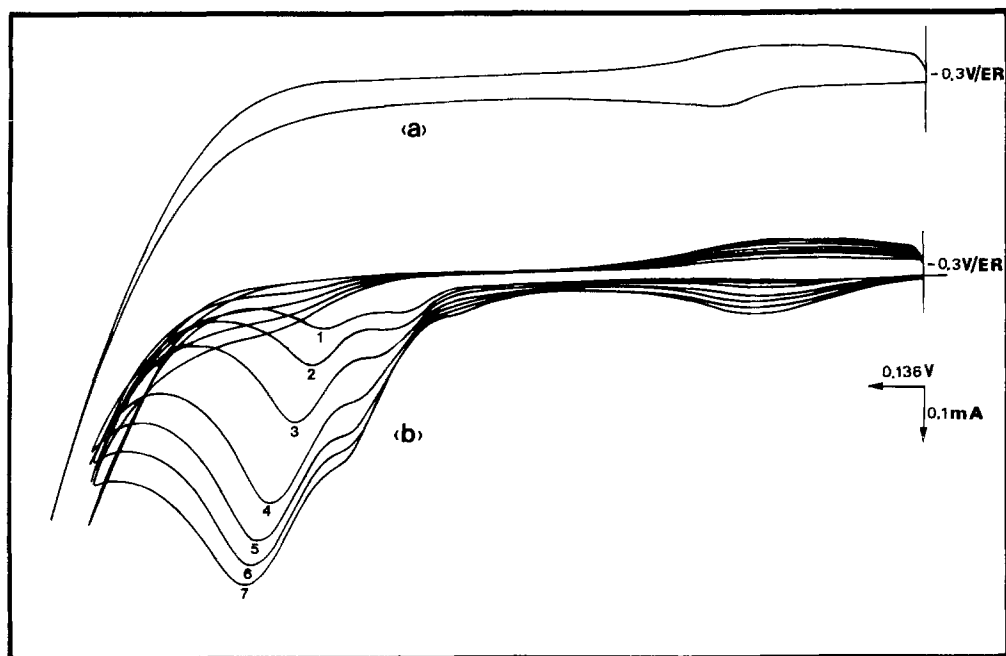


Fig. 1. (a) Domaine d'électroactivité de l'électrolyte (DMSO + TEAP). ET  $\rightarrow$  Pt;  $S_{Pt} = 17.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ . Cycle de balayage:  $-0.3 \text{ V} \rightarrow -2.5 \text{ V} \rightarrow -0.3 \text{ V}$ . (b) Réduction des ions de l'aluminium. Tracé des courbes E(I) sur une électrode de platine.  $S_{Pt} = 23.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ;  $[\text{AlCl}_3] = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$  pour différentes vitesses de balayage. Cycle de balayage:  $-0.3 \text{ V} \rightarrow -2.4 \text{ V} \rightarrow -0.3 \text{ V}$ . 1,  $0.05 \text{ V s}^{-1}$ ; 2,  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ ; 3,  $0.2 \text{ V s}^{-1}$ ; 4,  $0.4 \text{ V s}^{-1}$ ; 5,  $0.5 \text{ V s}^{-1}$ ; 6,  $0.6 \text{ V s}^{-1}$  et 7,  $0.7 \text{ V s}^{-1}$ .  $T = 25^\circ \text{ C}$ .

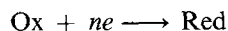
halogénures d'aluminium qui met en jeu les espèces ioniques  $\text{AlX}_2^+$  et  $\text{AlX}_4^-$ , alors que la présence de traces d'eau provoque la formation d'hydrates insolubles du type  $\text{AlX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Ces hydrates sont les produits de la réaction entre l'espèce  $\text{AlX}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$  — formée durant la substitution de l'acetonitrile par les molécules d'eau avec  $\text{AlX}_4^-$  et les molécules d'eau additionées. Compte tenu du fait que le DMSO est également un solvant polaire et qu'un résidu blanc est également observé durant la dissolution du  $\text{AlCl}_3$  dans le diméthylsulfoxyde nous pouvons supposer l'existence des mêmes espèces dans le cas présent. Ce pic de réduction est précédé par un autre pic, très mal défini, vers  $-1.74 \text{ V}$  (Fig. 1b), qui disparaît à de plus fortes concentrations en  $\text{AlCl}_3$  ou après balayages en tension répétitifs (Fig. 2). Il est probablement dû à la réduction des protons — mis en solution par le soluté (qui contient de l'eau en traces) durant sa dissolution — car son amplitude augmente considérablement si on n'utilise pas de l'oxyde de baryum qui joue le rôle du capteur des protons.

Aucun pic de réoxydation du produit catho-

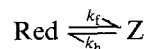
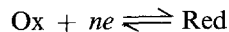
dique formé durant le balayage retour n'est observé dans le domaine des potentiels négatifs par rapport à l'électrode de référence.

Les schémas réactionnels qui pourraient expliquer les résultats expérimentaux obtenus (Fig. 1b) concernant la réaction de réduction des ions  $\text{Al(III)}$  sont les suivants:

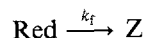
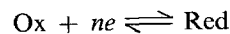
(1) Réduction électrochimique totalement irréversible



(2) Réduction électrochimique réversible suivie d'une réaction chimique réversible où la valeur de la constante d'équilibre de la réaction chimique est grande



(3) Réduction électrochimique réversible suivie d'une réaction chimique irréversible



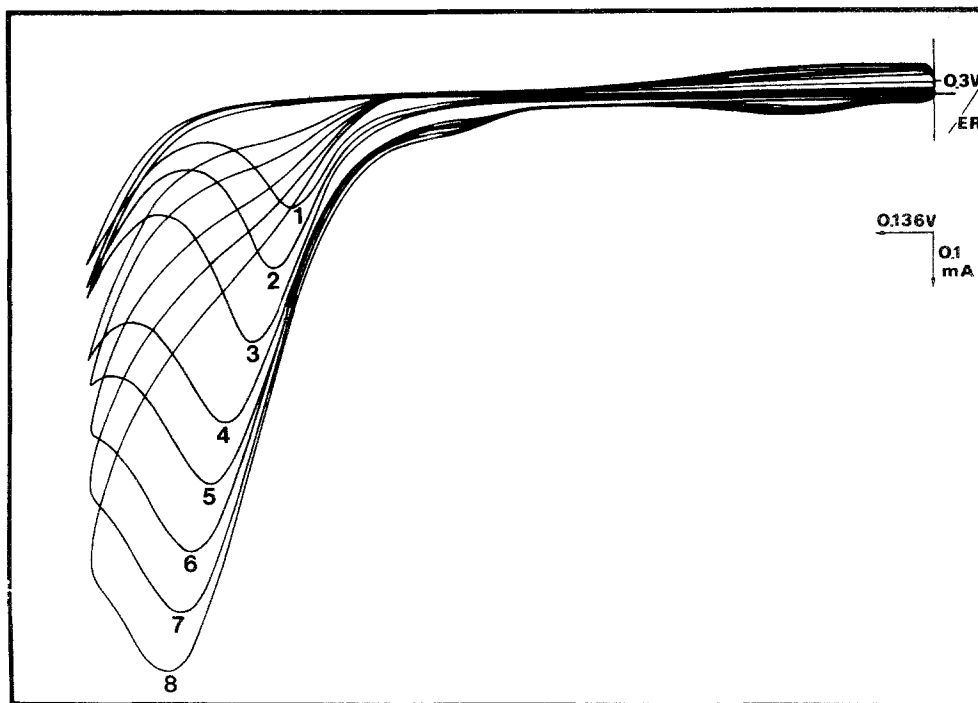
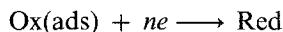


Fig. 2. Réduction des ions de l'aluminium après balayage en tension repetitifs. Tracé des courbes  $E(I)$  pour une électrode de platine.  $S_{\text{Pt}} = 25.3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ,  $[\text{AlCl}_3] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}$  pour différentes vitesses de balayage. Cycle de balayage:  $-0.3 \text{ V} \rightarrow -2.4 \text{ V} \rightarrow -0.3 \text{ V}$ . 1,  $0.05 \text{ V s}^{-1}$ ; 2,  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ ; 3,  $0.2 \text{ V s}^{-1}$ ; 4,  $0.4 \text{ V s}^{-1}$ ; 5,  $0.5 \text{ V s}^{-1}$ ; 6,  $0.6 \text{ V s}^{-1}$ ; 7,  $0.7 \text{ V s}^{-1}$ ; 8,  $0.8 \text{ V s}^{-1}$ .  $T = 25^\circ \text{ C}$ .

(4) Réduction électrochimique où Ox est irréversiblement adsorbé à la cathode



Dans le but d'élucider le mécanisme de réduction des ions de l'aluminium nous avons comparé les courbes  $E(I)$  expérimentales aux courbes théoriques correspondantes obtenues, après résolution des équations théoriques qui les décrivent.

Les trois premiers cas ont été traités par Nicholson et Shain [13] alors que le quatrième cas l'a été par Laviron [14]. L'ensemble des courbes expérimentales obtenues décrivant le schéma réactionnel de réduction des ions de l'aluminium, présente une allure différente de celle d'une courbe représentant une réaction électrochimique totalement irréversible régie par la seule diffusion de l'espèce électroactive [15]. Cet ensemble est également différent de celui correspondant aux schémas électrochimiques (cas 2 et 3) où la présence d'une réaction chimique réversible ou irréversible est impliquée [13].

En considérant que l'allure des courbes expérimentales est davantage proche de celle des courbes décrivant une réduction électrochimique où le dépolarisant est irréversiblement adsorbé à l'électrode, nous avons calculé la valeur de  $an_a$  résultant de l'équation:

$$e_p = \frac{0.059}{an_a} \log_{10} \frac{k_0 RT}{an_a F} - \frac{0.059}{an_a} \log_{10} v \quad (1)$$

(donnée dans [14])

où  $k_0$  = valeur de la constante de vitesse de la réaction électrochimique (à  $e = e_i$ );  $e_i$  = tension initiale de départ.

En effet la pente de la droite  $e_p = f(\log_{10} v)$  calculée pour l'ensemble des courbes expérimentales fournit la valeur de  $an_a = 0.45 \pm 0.05$ . Notons toutefois que nous n'avons pas calculé  $an_a$  à partir de la formule (à  $25^\circ \text{ C}$ ):

$$\Delta e_{p, \frac{1}{2}} = \frac{0.0625}{an_a} \quad (2)$$

(donnée dans [14])

où  $\Delta e_{p,\frac{1}{2}}$  = largeur du pic expérimental à mi-hauteur, la partie ascendante du pic de réduction étant influencée par la réaction électrochimique suivante qui constitue le mur cathodique.

Il faut également tenir compte que l'intensité du pic  $I_p$  n'est ni fonction de  $v$  comme la formule 3 ci-dessous le prévoit dans le cas d'une adsorption irréversible du dépolarisant (à 25°C):

$$I_p = 1.38 \times 10^6 n(an_a)S\Gamma(t_1)v \quad (3)$$

(donnée dans [14])

où  $\Gamma(t_1)$  = concentration initiale superficielle du dépolarisant au temps  $t_1$ ;  $t_1$  = temps correspondant au départ du balayage en potentiel, ni fonction de  $v^{\frac{1}{2}}$  ce qui caractérise les réactions électrochimiques simples; le coefficient  $x$  de la loi  $I_p = v^x$  est inférieur à 1 mais il reste toujours supérieur à 0.5. Les valeurs déterminées à partir de la pente des graphiques  $\log I_p = f(\log v)$  sur l'ensemble des courbes expérimentales obtenues sont comprises entre 0.70 et 0.85 selon les concentrations.

Notons également que l'existence du premier pic mal défini avant le pic à étudier, influe sur la précision de la mesure de la valeur de  $I_p$  ce qui diminue le degré de fiabilité de nos mesures en valeur absolue; néanmoins la comparaison reste

valable, l'influence étant pratiquement la même sur toutes les courbes.

### 3.3. Comparaison entre les courbes expérimentales et théoriques

Dans la Fig. 3 nous présentons la superposition d'une courbe expérimentale obtenue (a) (Fig. 1b, No. 3) sur une électrode de platine pour  $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$  et  $[\text{AlCl}_3] = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$  avec les courbes théoriques correspondantes en imposant la condition:  $(I_{pc})_{\text{théor.}} \equiv (I_{pc})_{\text{expér.}}$  [16]. La courbe (b) représente la courbe théorique dans le cas d'une réaction électrochimique totalement irréversible calculée en considérant la valeur  $an_a = 0.41$  (trouvée précédemment dans le cas d'une réduction électrochimique où le dépolarisant est irréversiblement adsorbé à l'électrode (schéma réactionnel No. 4)). Les courbes (c) et (d) correspondent aux schémas réactionnels théoriques No. 2 et 3. Elles sont calculées en considérant que  $n = 3$  et  $k(a/l)^{\frac{1}{2}} = 10$  [13],  $k_t/a = 10$  [13], respectivement; où  $k = k_t/k_b$ ; la somme  $l = k_t + k_b$  et  $a = nFv/RT$ . La courbe (e) enfin correspond au schéma réactionnel théorique No. 4. Elle est calculée à partir de la fonction du courant G:

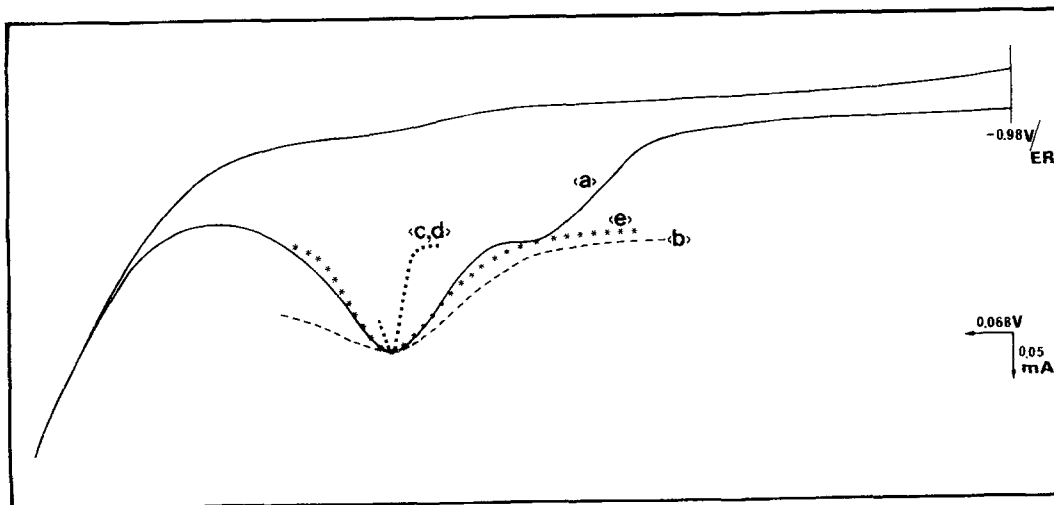


Fig. 3. Comparaison d'une courbe expérimentale obtenue (Fig. 1b courbe 3) avec les courbes théoriques qui correspondent aux schémas réactionnel No. 1, 2, 3 et 4. Courbe (a): courbe expérimentale sur une électrode de platine.  $S_{\text{Pt}} = 23.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ ;  $[\text{AlCl}_3] = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$ ;  $v$ ,  $0.2 \text{ V s}^{-1}$ . Courbe (b): courbe théorique correspondant au schéma réactionnel No. 1.  $an_a = 0.41$ . Courbes (c) et (d): courbes théoriques qui correspondent aux schémas réactionnels No. 2 et 3.  $n = 3$ ,  $k(a/l)^{\frac{1}{2}} = 10$  (No. 2),  $k_t/a = 10$  (No. 3). Courbe e: courbe théorique correspondant au schéma réactionnel No. 4.  $an_a = 0.41$ .

$$G = \exp \left[ - \frac{an_a F}{RT} E \right] \times \exp \left[ - \exp \left( - \frac{an_a F}{RT} E \right) \right] \quad (4)$$

(donnée dans [14])

où

$$G = \frac{I}{3.76 \times 10^6 n(an_a)S\Gamma(t_1)v}$$

et

$$E = e - e_p$$

en considérant que  $an_a = 0.41$ .

Le Tableau 1 présente les valeurs de  $G$  en fonction de  $an_a E$  à  $T = 25^\circ C$  qui sont calculées à l'aide de la fonction présentée ci-dessus.

Nous constatons que la superposition de la courbe expérimentale avec celle du schéma théorique No. 4 est satisfaisante. En effet la partie ascendante du pic cathodique semble être plus raide que celle correspondant au schéma No. 1 qui décrit une réaction totalement irréversible régie par la diffusion; de même les courbes théoriques qui correspondent aux cas où

Tableau 1. Ensemble des valeurs théoriques obtenues d'après la fonction du courant  $G = f(an_a E)$  à  $25^\circ C$  correspondant au schéma réactionnel qui décrit une réduction électrochimique où  $Ox$  se trouve irréversiblement adsorbé à l'électrode

$an_a E$ (mV) <sup>†</sup>	$G^*$	$an_a E$ (mV) <sup>†</sup>	$G^*$
150	0.0029	20	0.2900
140	0.0043	15	0.3192
130	0.0063	10	0.3441
120	0.0092	5	0.3614
110	0.0136	0	0.3679
100	0.0199	-5	0.3605
90	0.0291	-10	0.3373
80	0.0424	-15	0.2984
70	0.0613	-20	0.2465
60	0.0877	-25	0.1875
50	0.1237	-30	0.1289
45	0.1457	-35	0.0784
40	0.1706	-40	0.0411
35	0.1981	-45	0.0180
30	0.2278	-50	0.0063
25	0.2589	-60	0.0003

$$* G = \exp \left[ - \frac{an_a F}{RT} E \right] \exp \left[ - \exp \left( - \frac{an_a F}{RT} E \right) \right]$$

$$^\dagger E = e - e_p$$

$$I = 3.76 \times 10^6 n(an_a)S\Gamma(t_1)vG; T = 25^\circ C$$

une réaction chimique réversible ou irréversible est impliquée se présentent très pointues comparativement aux formes des pics des deux autres processus.

La réduction des ions de l'aluminium semble donc être une réaction électrochimique où  $Ox$  se trouve irréversiblement adsorbé à l'électrode de travail. L'étude de la nature de l'espèce adsorbée est en cours.

### 3.4. Calcul de la concentration superficielle adsorbée $\Gamma(t_1)$

Nous avons calculé la valeur de la concentration superficielle adsorbée  $\Gamma(t_1)$  (à  $25^\circ C$ ) qui est déduite de la formule 3:

$$I_p = 1.38 \times 10^6 n(an_a)S\Gamma(t_1)v$$

(donnée dans [14])

en tenant compte que:  $I_p = 0.115 \times 10^{-3} A$ ;  $n = 3$ ;  $an_a = 0.41$  (courbe No. 3, Fig. 1b);  $S = 23.7 \times 10^{-2} cm^2$ ; et  $v = 0.2 V s^{-1}$  et trouvé  $\Gamma(t_1) = 1.4 \times 10^{-9} mol cm^{-2}$ . Nous obtenons la même valeur de  $\Gamma(t_1)$  si nous integrons l'aire du pic cathodique selon la formule:

$$\Gamma(t_1) = \frac{1}{nFS} \int_0^t Idt \quad (5)$$

(donnée dans [14])

## 4. Conclusion

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus permettent de présenter les conclusions suivantes. La réduction des ions de l'aluminium présents dans le mélange de DMSO et de l'électrolyte support (TEAP) après additions successives de  $AlCl_3$  se réalise à  $e_p = -1.98 \pm 0.05 V$  sur électrode de platine pour  $v = 0.5 V s^{-1}$  et  $[AlCl_3] = 1.5 \times 10^{-5} mol cm^{-3}$  à  $25^\circ C$ . Elle correspond à une réaction électrochimique où le dépolarisant se trouve irréversiblement adsorbé à l'électrode. La superposition d'une courbe expérimentale et celle relative au schéma réactionnel choisi est très satisfaisante. Le paramètre  $an_a = 0.45 \pm 0.05$  a été calculé sur l'ensemble des courbes expérimentales. Ce pic de réduction est précédé par un autre pic très mal défini vers  $-1.74 V$ . Il est probablement dû à la

réduction des protons mis en solution durant la dissolution du soluté qui contient de l'eau comme impureté principale. La réaction donc qui caractérise la réduction des ions Al(III) est considérablement gênée par la réaction parasite de la réduction des protons qui la précède; d'où la nécessité de l'utilisation des produits chimiques totalement exempts d'eau.

### Remerciements

Nous remercions le Professeur Mr Denis Serve pour la lecture critique du manuscrit avant publication.

### Bibliographie

- [1] A. J. Bard, 'Electroanalytical Chemistry' Vol. 8, Marcel Dekker, New York (1975).
- [2] D. T. Sawyer et J. L. Roberts, Jr, 'Experimental Electrochemistry for Chemists', John Wiley, New York, London, Sydney, Toronto (1974).
- [3] M. Le Demezset, Thèse, Brest (1970).
- [4] J. Courtot-Coupez et M. Le Demezset, *Bull. Soc. chim. Fr.* **4** (1967) 4744.
- [5] J. N. Butler, *Electroanal. Chem.* **14** (1967) 89.
- [6] W. G. Davenport et G. A. Capuano, 'Physical Chemistry of Process Metallurgy', Richardson Conference, Imperial College, London, July 1973.
- [7] T. R. Koch et W. C. Purdy, *Talanta* **19** (1972) 989.
- [8] H. Dehn, V. Gutmann et G. Schöber, *Mikrochim. Acta* **5** (1962) 453.
- [9] *Idem, ibid.* **5** (1962) 959.
- [10] M. Galova, *Surf. Technol.* **11** (1980) 357.
- [11] J. Courtot-Coupez et M. Le Demezset, *Compt. rend. Acad. Sci. Paris Serie C*, **263** (1965) 997.
- [12] M. Galova, *Electrochim. Acta* **29** (1984) 323.
- [13] R. S. Nicholson et I. Shain, *Anal. Chem.* **36** (1964) 706.
- [14] E. Laviron, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **5** (1968) 2256.
- [15] A. J. Bard et L. R. Faulkner, 'Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications', John Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto (1980).
- [16] Y. Chryssoulakis, M. Iatrelli, S. Kalogeropoulou et A. Alexopoulou *J. Appl. Electrochem.* **15** (1985) 307.