

## ENTHALPIES STANDARD DE FORMATION DES COMPOSÉS À STRUCTURE PEROVSKITE $\text{KMgH}_3$ , $\text{KMgH}_2\text{F}$ , $\text{KMgHF}_2$ , $\text{KMgF}_3$ ET $\text{K}_2\text{MgF}_4$

A. BOUAMRANE, J. THOUREY et J.P. BASTIDE

*Laboratoire de Thermochimie Minérale associé au CNRS No. 116, Institut National  
des Sciences Appliquées de Lyon, 20 avenue A. Einstein, 69621-Villeurbanne Cedex (France)*

(Reçu le 19 juillet 1989)

### ABSTRACT

The standard enthalpies of formation of  $\text{KMgH}_2\text{F}$  and  $\text{K}_2\text{MgF}_4$  were determined by reaction with hydrochloric acid solutions (0.5 M HCl and 3 M HCl respectively).

The standard enthalpies of formation of  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{KMgHF}_2$  and  $\text{KMgH}_3$  were estimated on the basis of the following measurements.

$$\Delta_f H^\ominus (\text{K}_2\text{MgF}_4, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -2317 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus (\text{KMgF}_3, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -1727 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus (\text{KMgHF}_2, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -1246.5 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus (\text{KMgH}_2\text{F}, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -762.6 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus (\text{KMgH}_3, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -278.4 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

### RÉSUMÉ

Les enthalpies standard de formation de  $\text{KMgHF}_2$  et  $\text{K}_2\text{MgF}_4$  ont été déterminées à partir des mesures de leur chaleur de réaction avec des solutions chlorhydriques (resp. 0,5 M et 3 M HCl).

Les enthalpies standard de formation de  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{KMgHF}_2$  et  $\text{KMgH}_3$  ont été estimées sur la base des valeurs ainsi obtenues.

$$\Delta_f H^\ominus (\text{K}_2\text{MgF}_4, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -2317 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus (\text{KMgF}_3, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -1727 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus (\text{KMgHF}_2, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -1246,5 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus (\text{KMgH}_2\text{F}, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -762,6 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus (\text{KMgH}_3, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -278,4 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## INTRODUCTION

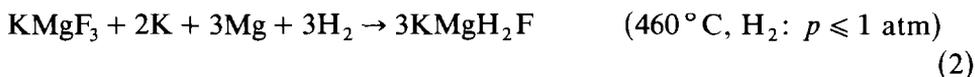
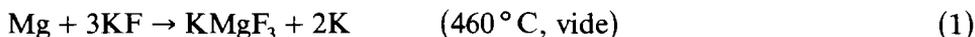
Le présent travail s'intègre dans une étude consacrée aux hydrures, hydrurofluorures et fluorures doubles de potassium–magnésium, étude constituant l'essentiel d'une Thèse de Doctorat soutenue récemment par l'un d'entre nous [1].

La préparation et la caractérisation structurale de ces composés sont détaillées par ailleurs [2,3].

Pour des raisons explicitées dans ce qui suit, les trois composés  $\text{KMgH}_3$ ,  $\text{KMgHF}_2$  et  $\text{KMgF}_3$  n'ont pas fait l'objet de mesures calorimétriques proprement dites. Nous rappellerons donc seulement la préparation de  $\text{KMgH}_2\text{F}$  et  $\text{K}_2\text{MgF}_4$ , en donnant brièvement une vue d'ensemble des structures cristallines.

## PRÉPARATION

L'hydrurofluorure  $\text{KMgH}_2\text{F}$  est obtenu par une réaction que nous avons découverte, consistant en une réduction partielle du fluorure de potassium par le magnésium métallique. Cette réaction se produit en deux étapes et peut conduire au fluorure  $\text{KMgF}_3$  ou à l'hydrurofluorure  $\text{KMgH}_2\text{F}$  selon que l'on opère en présence ou non d'hydrogène [1,3,4]



Le fluorure  $\text{K}_2\text{MgF}_4$  est préparé par réaction directe entre  $\text{KF}$  et  $\text{MgF}_2$  solides, lors d'un traitement à  $800^\circ\text{C}$  sous atmosphère inerte.

## STRUCTURE

Les cinq composés étudiés ici possèdent une structure de type perovskite,  $\text{ABX}_3$  ou  $\text{A}_2\text{BX}_4$ ; seuls  $\text{KMgF}_3$  et  $\text{KMgHF}_2$  possèdent la structure idéale, cubique simple. Les paramètres cristallins sont regroupés dans le Tableau 1, dans lequel apparaît à titre de comparaison, l'hydruure  $\text{K}_2\text{MgH}_4$  que nous avons également préparé et caractérisé [1,2].

## DÉTERMINATION DES ENTHALPIES STANDARD DE FORMATION

L'objectif initial de notre étude était d'atteindre expérimentalement les enthalpies de formation de l'hydruure  $\text{KMgH}_3$  et des hydrurofluorures

TABLEAU 1

Paramètres cristallins

Composés	$a$ (Å)	$c$ (Å)	Structure	$Z$	$D_x$ (g cm <sup>-3</sup> )
KMgF <sub>3</sub>	3,989		Cubique simple		3,15
KMgHF <sub>2</sub>	3,991		Perovskite idéale	1	2,67
KMgH <sub>2</sub> F	4,007		Quadratique		2,18
KMgH <sub>3</sub>	4,025		Pseudocubique $c/a < 1,005$	1	1,69
K <sub>2</sub> MgF <sub>4</sub>	3,973	13,172	Quadratique	2	2,85
K <sub>2</sub> MgH <sub>4</sub>	4,032	13,524	Quadratique	2	1,61

KMgH<sub>2</sub>F et KMgHF<sub>2</sub> par calorimétrie de réaction en solution, technique utilisée depuis longtemps au laboratoire.

Or, il s'est avéré très rapidement que parmi ces trois composés, seul KMgH<sub>2</sub>F pouvait être étudié facilement. En ce qui concerne KMgH<sub>3</sub>, toute tentative de dissolution a dû être abandonnée à cause de la trop grande réactivité de cet hydrure (dégagement gazeux trop important); pour KMgHF<sub>2</sub>, la seule voie ayant abouti à son obtention étant la synthèse sous très haute pression [3], les quantités de produit obtenu sont très faibles et ne nous permettent donc pas d'effectuer un nombre suffisant de mesures, nécessaires pour aboutir à une précision satisfaisante.

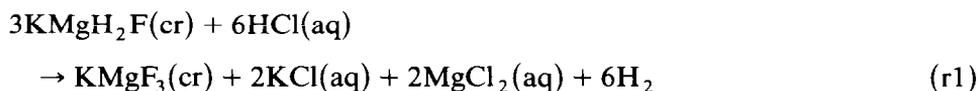
### Enthalpie standard de formation de KMgH<sub>2</sub>F

#### Principe de la mesure

L'enthalpie standard de formation de KMgH<sub>2</sub>F est déterminée par calorimétrie de réaction, basée sur l'étude de l'action de l'acide chlorhydrique sur ce composé.

Cette action n'est pas simple: il ne s'agit pas d'une dissolution, mais d'une réaction donnant naissance à un gaz, H<sub>2</sub>, et à un composé insoluble, KMgF<sub>3</sub>. Malgré cette apparente complexité, le processus est facile à mettre en oeuvre et c'est ce qui nous a finalement décidés à l'adopter à la suite de quelques essais préliminaires.

La réaction s'écrit



$\Delta_{\text{r1}}H$  étant l'enthalpie de cette réaction (r1), on a

$$\Delta_{\text{r1}}H = \Delta_{\text{f}}H^\ominus \text{KMgF}_3 + 2\Delta_{\text{f}}H^\ominus \text{KCl}(\text{aq}) + 2\Delta_{\text{f}}H^\ominus \text{MgCl}_2(\text{aq}) - 3\Delta_{\text{f}}H^\ominus \text{KMgH}_2\text{F}(\text{cr}) - 6\Delta_{\text{f}}H^\ominus \text{HCl}(\text{aq}) + \Delta_{\text{dil}}H \quad (3)$$

Cette équation va nous servir à calculer la grandeur cherchée [ $\Delta_f H^\circ \text{KMgH}_2\text{F}(\text{cr})$ ].

Les enthalpies standard de formation de  $\text{KCl}(\text{aq})$ ,  $\text{MgCl}_2(\text{aq})$  et  $\text{HCl}(\text{aq})$  sont directement accessibles dans la littérature.

La chaleur de réaction  $\Delta_{r1}H$  est relativement facile à mesurer directement par calorimétrie.

Par contre, l'enthalpie standard de formation de  $\text{KMgF}_3$  pose un problème et reste difficilement mesurable, compte-tenu de son insolubilité que nous avons constatée (contrairement à ce qui est couramment admis) et de sa grande stabilité thermique. Dans ce cas, nous avons dû faire appel à une méthode d'estimation.

Le dernier terme à atteindre est  $\Delta_{\text{dil}}H$ . Il s'agit d'un terme correctif permettant de tenir compte de la diminution de concentration de la solution chlorhydrique initiale due à la consommation d'acide au cours de la réaction.

Ce terme ne dépend que du milieu dans lequel s'effectue la réaction r1. Il est déterminé par une méthode originale de calcul, développée au laboratoire [5,6] et permettant d'atteindre la variation d'enthalpie de formation de  $\text{HCl}$  en solution dans l'eau, entre les concentrations initiale et finale, le nombre de moles d'eau intervenant restant constant. Les valeurs des enthalpies correspondantes sont données par les Tableaux N.B.S. [7].

#### *Mesure de la chaleur de réaction $\Delta_{r1}H$*

Elle est effectuée à l'aide d'un calorimètre isopéribolique LKB 8700, à la température de 298 K. La description de l'appareillage et le principe de la mesure sont détaillées dans des travaux antérieurs [8,9].

Les opérations de prélèvement de produit et de remplissage des ampoules sont réalisées en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon sec et désoxygéné.

Les résultats de plusieurs déterminations sont reportés dans le Tableau 2. Une valeur moyenne conduit à  $\Delta_{r1}H = -293,5 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

TABLEAU 2

Dissolution de  $\text{KMgH}_2\text{F}$ : résultats expérimentaux

Concentration initiale  $\text{HCl} = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$ ;  $\Delta_{\text{dil}}H = -2,185 \text{ kJ mol}^{-1}$

Essai n°	Masse $\text{KMgH}_2\text{F}$ (mg)	Q (J)
1	21,9	-78,045
2	24,9	-86,344
3	29,1	-100,788
4	24,9	-84,129
5	32,2	-113,565
6	23,8	-83,480

*Estimation de l'enthalpie de formation de  $KMgF_3$*

Nous avons déjà signalé que cette grandeur, difficilement mesurable, n'existe pas dans la littérature. A priori, on pourrait penser pouvoir l'estimer par comparaison avec les enthalpies de formation d'autres composés à structure perovskite  $ABX_3$ , qui, si elles ne sont pas disponibles directement, peuvent être facilement calculées en écrivant la réaction

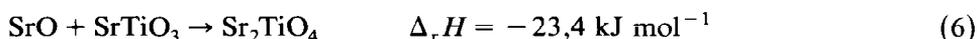


Mais ce calcul effectué pour quelques oxydes à structure perovskite, dont les grandeurs thermodynamiques sont parfaitement connues, montre que l'enthalpie de cette réaction est à la fois très élevée et très variable d'un oxyde à l'autre. Il n'est donc pas possible, sur cette base, d'attribuer à  $KMgF_3$  une valeur convenable d'enthalpie de formation.

Par contre, si l'on fait appel à la réaction



on s'aperçoit cette fois que, pour les mêmes oxydes, les enthalpies de réaction sont relativement faibles et pratiquement les mêmes pour tous, comme le montrent les deux exemples ci-dessous



Les enthalpies de formation des produits  $A_2BX_4$  ont pour valeurs respectives  $-2287,4$  et  $-2174 \text{ kJ mol}^{-1}$  [7].

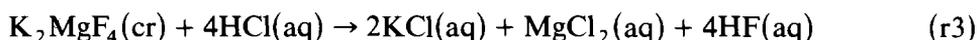
On constate alors que l'enthalpie de la réaction  $AX + ABX_3 \rightarrow A_2BX_4$  représente environ 1% de l'enthalpie de formation du composé  $A_2BX_4$ . Nous retiendrons alors comme hypothèse de calcul que l'enthalpie de la réaction



est telle que

$$\Delta_{r2} H \approx \Delta_f H^\ominus K_2MgF_4 / 100 \quad (8)$$

Il est nécessaire maintenant d'atteindre la valeur de la chaleur de formation de  $K_2MgF_4$ . L'expérience montre que ce composé est heureusement (et à l'inverse de  $KMgF_3$ ) attaqué par l'acide chlorhydrique dilué selon la réaction



Dans ce cas, tous les produits sont solubles dans le milieu.

Cette propriété a été mise à profit pour mesurer de la même manière que  $\Delta_{r1} H$  l'enthalpie de cette réaction, soit  $\Delta_{r3} H$ , et l'éqn. (9) ci-dessous permet d'atteindre la chaleur de formation de  $K_2MgF_4$

$$\Delta_{r3} H = 2\Delta_f H^\ominus KCl(\text{aq}) + \Delta_f H^\ominus MgCl_2(\text{aq}) + 4\Delta_f H^\ominus HF(\text{aq}) - 4\Delta_f H^\ominus HCl(\text{aq}) - \Delta_f H^\ominus K_2MgF_4(\text{cr}) + \Delta_{\text{dil3}} H \quad (9)$$

TABLEAU 3

Dissolution de  $K_2MgF_4$  résultats expérimentauxConcentration initiale  $HCl = 3 \text{ mol l}^{-1}$ ;  $\Delta_{dil3}H = -10,84 \text{ kJ mol}^{-1}$ 

Essai n°	Masse $K_2MgF_4$ (mg)	$Q$ (J)
1	51,72	13,43
2	47,56	12,22
3	83,62	21,82
4	62,65	16,06
5	70,40	19,39
6	55,52	14,24

$\Delta_{dil3}H$  est déterminée comme précédemment. Toutes les autres grandeurs sont directement accessibles dans la littérature. On obtient alors

$$\Delta_{r3}H = 46,08 \pm 0.30 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (10)$$

valeur moyenne correspondant à six mesures différentes dont les résultats sont reportés dans le Tableau 3

Compte-tenu des valeurs des grandeurs directement accessibles dans la littérature (et rassemblées plus loin), on obtient

$$\Delta_f H^\ominus K_2MgF_4 = -2317, (4) \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (11)$$

Via l'éqn. (8), on remonte alors facilement à l'enthalpie de formation de  $KMgF_3$

$$\Delta_f H^\ominus KMgF_3 = -1727 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (12)$$

### Résultats

Nous possédons toutes les données nécessaires au calcul de l'enthalpie de formation de  $KMgH_2F$ . Les valeurs des différentes grandeurs utilisées sont résumées dans le Tableau 4.

L'enthalpie de formation de cherchée est

$$\Delta_f H^\ominus KMgH_2F = -762,6 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (13)$$

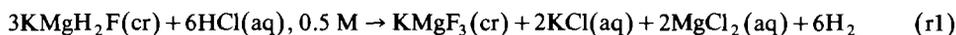
*Enthalpies de formation des composés à structure perovskite  $KMgF_{3-n}H_n$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ )*

Le fait d'avoir atteint, entre autres, les enthalpies de formation de  $KMgF_3$  et  $KMgH_2F$  nous a incité à tenter une estimation de ces mêmes grandeurs pour  $KMgH_3$  et  $KMgHF_2$ , toute mesure calorimétrique s'étant en effet révélée impossible pour les raisons, invoquées précédemment, inhérentes à chacun de ces composés.

TABLEAU 4

Valeurs en  $\text{kJ mol}^{-1}$  des enthalpies utilisées pour le calcul de l'enthalpie standard de formation de  $\text{KMgH}_2\text{F}$

Grandeurs mesurées = enthalpies de réaction



$$\Delta_{\text{r1}}H = -293,5 \pm 5 \quad \Delta_{\text{r3}}H = +46,03 \pm 0,3$$

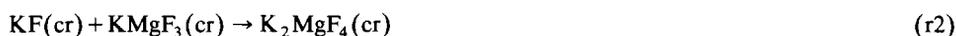
Grandeurs calculées = termes correctifs de dilution

$$\Delta_{\text{dil1}}H[\text{HCl } 0,5 \text{ M}] = -2,85 \quad \Delta_{\text{dil3}}H[\text{HCl } 3 \text{ M}] = -10,84$$

Grandeurs calculées = enthalpies de formation

$$\Delta_f H^\ominus \text{K}_2\text{MgF}_4 = -2317,4 \pm 20 \quad \Delta_f H^\ominus \text{KMgF}_3 = -1727 \pm 15$$

Grandeur estimée = enthalpie de réaction



$$\Delta_{\text{r2}}H \approx -0,01 \quad \Delta_f H^\ominus \text{K}_2\text{MgF}_4 = +23,17$$

Grandeurs connues = enthalpies de formation (Tableaux N.B.S. [7])

$$\text{KCl}(\text{aq. HCl}) = -419,18 \quad \text{HCl}(\text{aq}, 0.5 \text{ M}) = -167,16$$

$$\text{KF}(\text{cr}) = -567,27 \quad \text{HCl}(\text{aq}, 3 \text{ M}) = -163,26$$

$$\text{MgCl}_2(\text{aq. HCl}) = -794,29 \quad \text{HF}(\text{aq. HCl}) = -320,21$$

Nous présentons ici trois méthodes d'estimation, applicables dans bien des cas mais d'autant plus faibles que les composés étudiés appartiennent à la même famille structurale; il suffit de connaître les valeurs des grandeurs thermodynamiques considérées pour au moins deux composés de la famille.

(a) La méthode la plus simple consiste à ne tenir compte que de la substitution. Pour les composés qui nous intéressent, on écrira, en abrégant les formulations de  $\text{KMgH}_3$ ,  $\text{KMgF}_3$ ,  $\text{KMgH}_2\text{F}$  et  $\text{KMgHF}_2$  respectivement en  $\text{H}_3$ ,  $\text{F}_3$ ,  $\text{H}_2\text{F}$  et  $\text{HF}_2$

$$\Delta_f H^\ominus \text{H}_2\text{F} = \frac{2}{3}\Delta_f H^\ominus \text{H}_3 + \frac{1}{3}\Delta_f H^\ominus \text{F}_3 \quad (14)$$

$$\Delta_f H^\ominus \text{HF}_2 = \frac{1}{3}\Delta_f H^\ominus \text{H}_3 + \frac{2}{3}\Delta_f H^\ominus \text{F}_3 \quad (15)$$

On connaît, d'après ce qui précède, les enthalpies de formation de  $\text{F}_3$  et  $\text{H}_2\text{F}$ ; les deux relations ci-dessus permettent d'atteindre

$$\Delta_f H^\ominus \text{KMgH}_3 = 280,4 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (16)$$

et

$$\Delta_f H^\ominus \text{KMgHF}_2 = -1244,8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (17)$$

(b) Une méthode un peu plus 'physique' consiste à écrire la proportionnalité directe entre les enthalpies de formation et une grandeur cristallochimique, un choix simple pour cette dernière étant la masse volumique  $\rho$

$$\Delta_f H^\ominus = k\rho + k' \quad (18)$$

$\rho$  est calculée compte-tenu des paramètres de maille mesurés dont les valeurs sont rattachées dans le Tableau 1.

A l'aide des valeurs connues  $\Delta_f H^\ominus$  ( $F_3$  et  $H_2F$ ) on détermine les coefficients  $k$  et  $k'$ . On obtient alors l'expression

$$\Delta_f H^\ominus = -994,23\rho + 1404,82 \quad (19)$$

ce qui donne les valeurs

$$\Delta_f H^\ominus \text{KMgH}_3 = -275,4 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (20)$$

et

$$\Delta_f H^\ominus \text{KMgHF}_2 = -1249,8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (21)$$

(c) La troisième méthode consiste à calculer l'énergie réticulaire utilisant un cycle de Born-Haber.

Les tables de grandeurs thermodynamiques [7] permettant de connaître directement les énergies d'ionisation sans passer par les affinités, le cycle se simplifie et pour la série étudiée, il a la forme représentée à la Fig. 1.

Pour les deux composés pour lesquels  $\Delta_f H^\ominus$  est connue, on a

$$U \text{KMgF}_3 = 3823,59 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (22)$$

et

$$U \text{KMgH}_2\text{F} = 3647,95 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (23)$$

Ici encore, nous allons considérer une proportionnalité directe entre l'énergie réticulaire et la masse volumique. A l'aide des deux valeurs ci-dessus, on obtient l'expression

$$U = 181,07\rho + 3253,21 \quad (24)$$

ce qui permet de calculer

$$U \text{KMgH}_3 = 3559,22 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (25)$$

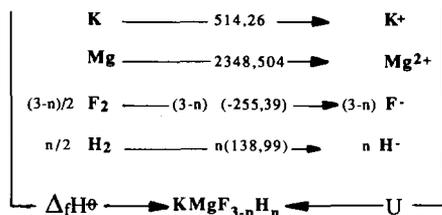


Fig. 1. Cycle de Born-Haber pour les composés étudiés. Les énergies d'ionisation sont en  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

et

$$UKMgHF_2 = 3735,8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (26)$$

On remonte alors aux enthalpies de formation via le cycle de Born–Haber

$$\Delta_f H^\ominus KMgH_3 = -279,5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (27)$$

et

$$\Delta_f H^\ominus KMgHF_2 = -1244,8 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (28)$$

### *Remarque*

La confrontation des valeurs  $\Delta_f H^\ominus$  obtenues en (16), (17), (20), (21), (27) et (28) révèle un excellent accord, confirmant ainsi la légitimité de la méthode simple développée en (a). La méthode développée en (c) est beaucoup moins directe mais elle permet d'atteindre une grandeur supplémentaire, l'énergie réticulaire.

Nous adopterons donc pour les enthalpies de formation les valeurs suivantes

$$\Delta_f H^\ominus (K_2MgF_4, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -2317 \pm 20 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus (KMgF_3, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -1727 \pm 15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus (KMgHF_2, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -1246,5 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus (KMgH_2F, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -762,6 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus (KMgH_3, \text{cr}, 298 \text{ K}) = -278,4 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Pour  $KMgH_3$  et  $KMgHF_2$ , les valeurs indiquées sont les moyennes des résultats obtenus par les trois méthodes d'estimation.

## CONCLUSION

L'exploitation conjointe de deux séries de mesures calorimétriques et de trois méthodes d'estimation nous a permis d'atteindre les enthalpies standard de formation de quatre composés à structure perovskite constituant une famille complète  $KMgF_{3-n}H_n$  avec  $n = 0, 1, 2, 3$ .

Ce travail a été essentiellement conduit dans le but d'obtenir des éléments complémentaires pour la compréhension du mécanisme complexe des réactions conduisant à l'hydrurofluorure  $KMgH_2F$  (voir Préparation). D'ores et déjà, il apparaît que le processus fasse intervenir un équilibre dont la thermodynamique (conditions de température et de pression d'hydrogène) fera l'objet d'une étude ultérieure.

## RÉFÉRENCES

- 1 A. Bouamrane, Thèse de Doctorat, Lyon, 1989.
- 2 J.P. Bastide, A. Bouamrane, P. Claudy et J.M. Létouffé, *J. Less-Common Met.*, 136 (1987) L1.
- 3 A. Bouamrane et J.P. Bastide, *J. Less-Common. Met.*, 152 (1989) L19.
- 4 J.P. Bastide, A. Bouamrane, P. Claudy, J.M. Létouffé et N. Gérard, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, à paraître.
- 5 J. Bousquet, B. Bonnetot, P. Claudy, D. Mathurin et G. Turck, *Thermochim. Acta*, 14 (1976) 357.
- 6 G. Pérachon, J. Thourey et D. Mathurin, *Thermochim. Acta*, 18 (1977) 229.
- 7 Tableaux N.B.S., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11 (1982) Suppl. 2.
- 8 I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 927.
- 9 J. Thourey, Thèse de Doctorat d'Etat, Lyon, 1977.