

INTERACTIONS SOLUTÉS-SOLVANTS EN MILIEU EAU-ALCOOL TERT-BUTYLIQUE

PARTIE II. ENTHALPIES DE TRANSFERT DE QUELQUES ACIDES CARBOXYLIQUES

LÉVON AVEDIKIAN, JEAN JUILLARD, JEAN-PIERRE MOREL

Laboratoire d'Étude des Interactions Solutés-Solvants, Groupe de Chimie-Physique, Université de Clermont. Les Cèzeaux, 63170 Aubière (France)

MICHEL DUCROS

Laboratoire de Chimie, École Nationale Supérieure de Techniques Avancées, 32, Boulevard Victor, 75015 Paris (France)

(Reçu le 4 décembre 1972)

ABSTRACT

Solution enthalpies of acetic, propionic and isobutyric acid in water and in mixtures of water and t-butylalcohol are drawn from calorimetric measurements. For those three acids, enthalpies of transfer from water to the hydroorganic solvents exhibit a maximum for a particular composition of the solvents. These results are discussed in terms of structure of the hydroalcoholic media and of structure-breaking and -making abilities of the solutes.

RÉSUMÉ

Nous déterminons par mesures calorimétriques directes les enthalpies de dissolution des acides acétique, propionique et isobutyrique dans l'eau et les mélanges eau-alcool t-butylique riches en eau. Les enthalpies de transfert de l'eau aux mélanges hydroorganiques obtenues pour ces trois acides présentent un maximum pour une composition caractéristique du mélange solvant.

Ces résultats sont discutés en fonction de la structure du solvant et du caractère « briseur » ou « promoteur » de structure des solutés.

INTRODUCTION

Depuis quelques années certains d'entre nous s'intéressent aux grandeurs thermodynamiques de dissociation d'acides carboxyliques dans des mélanges hydroorganiques riches en eau et aux interactions des espèces correspondantes avec le solvant^{1,2}.

L'interprétation des résultats obtenus est souvent difficile. Le phénomène étudié est en effet complexe et les grandeurs déterminées sont fonctions de la nature

de chacune des particules (la molécule d'acide, l'anion correspondant, le proton) présentes dans un milieu donné.

L'étude des grandeurs thermodynamiques de la réaction d'échange du proton dans un solvant donné ou lors de son transfert d'un solvant à un autre nous a permis d'obtenir des renseignements plus significatifs. Parmi les variables dont dépendent les valeurs des grandeurs thermodynamiques des réactions d'échange du proton, il y a celles reliées aux interactions molécule d'acide-solvant. L'étude des enthalpies de dissolution de certains acides carboxyliques dans les mélanges eau-alcool t-butylrique nous permettrait d'avoir l'une des composantes de valeurs obtenues par ailleurs.

C'est l'objet de ce travail. Il complètera pour l'étude générale que nous avons entreprise les résultats déjà acquis dans ces domaines : enthalpies de dissolution des acides carboxyliques dans l'eau³ et de quelques sels dans l'eau et les mélanges eau-t-BuOH^{4,5}.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Appareillage et procédé

Les déterminations des chaleurs de dissolution ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre de réaction L.K.B. type 8.700.

Les prélèvements d'acides carboxyliques sont pesés dans des ampoules de 1 ml fermées par un bouchon en élastomère silicone qui est ensuite recouvert de cire. L'ampoule est mise en place entre les griffes de l'agitateur et l'ensemble immergé dans une cellule réactionnelle contenant 100 ml de solvant hydroorganique. Après que les connections électriques de la résistance d'étalonnage et de la thermistance de mesure aient été réalisées, le seau calorimétrique est mis en place puis l'appareillage à son tour immergé dans un bain thermostatique.

Dans un premier temps, on procède à un étalonnage électrique, sur le système calorimétrique initial, puis dans un deuxième temps à la réaction de dissolution. Les effets thermiques correspondants détectés par la thermistance de mesure montée dans un pont de Wheatstone sont enregistrés. Le dépouillement des courbes $\Delta\theta = f$ (temps) est réalisé en utilisant la méthode graphique de Dickinson.

Les déterminations sont effectuées à une température finale de 298 K.

Produits

L'alcool t-butylrique pur est porté au reflux pendant 12 heures en présence d'un mélange d'oxyde de calcium et de calcium. Puis après filtration du mélange, l'alcool est distillé en présence de calcium et le distillat conservé à l'abri de l'air et de l'humidité. L'eau utilisée résulte d'un traitement sur résine échangeuse d'ions suivi d'une double distillation dans un appareil en quartz. Là encore le distillat est conservé à l'abri de l'air.

Les acides carboxyliques sont purifiés par distillation, le contrôle de la pureté étant effectué par mesure de l'indice de réfraction et analyse par chromatographie en phase gazeuse (colonne de XE-60).

Résultats expérimentaux

Les masses de prélèvement soumises à la dissolution sont telles que la concentration finale de la solution soit de l'ordre de $1 \text{ à } 2 \cdot 10^{-2} \text{ mole l}^{-1}$. Nous considérons que les résultats obtenus dans ces conditions sont ceux correspondant aux enthalpies de dissolution à dilution infinie. Ils sont rassemblés dans le Tableau I.

DISCUSSION

Enthalpies de dissolution dans l'eau

Nous trouvons dans la littérature quelques résultats concernant les enthalpies de dissolution dans l'eau des acides carboxyliques que nous avons étudiés. Les différentes valeurs proposées (exprimées en kJ mole^{-1}) à 298 K sont: pour l'acide acétique : -1.176 ± 0.004^3 ; -1.38 ± 0.04^7 ; -1.19 ± 0.08^8 ; -1.2 ± 0.2^9 ; pour l'acide propionique : -1.544 ± 0.004^3 ; -1.50 ± 0.16^8 ; -1.7 ± 0.2^9 ; pour l'acide isobutyrique : -1.418 ± 0.004^3 ; -1.51 ± 0.12^{10} .

Nous notons un accord satisfaisant entre les résultats obtenus par les auteurs cités en référence⁸⁻¹⁰ et les valeurs que nous proposons.

Par contre ces valeurs diffèrent notablement de celles publiées par Wadsö^{3,7}. Sans que ceci puisse à priori expliquer de tels écarts, notons les différences entre la façon de procéder de Wadsö et la nôtre. Wadsö³ effectue des essais dont les concentrations finales en acide sont comprises entre 10^{-2} et 10^{-1} M , le solvant étant une solution aqueuse décimolaire d'acide chlorhydrique, ce qui lui permet d'éliminer la correction qu'entraîne la dissociation de l'acide en milieu purement aqueux et d'obtenir par une extrapolation linéaire en fonction de la concentration la valeur de l'enthalpie de dissolution à dilution infinie. Comme nous l'avons dit précédemment, nous utilisons l'eau pure comme solvant et corrigeons les résultats obtenus de la part due à la dissociation de l'acide. Nous considérons, d'autre part, que les concentrations finales en acide sont suffisamment faibles pour que les enthalpies de dissolution obtenues soient celles à dilution infinie.

Enthalpies de solvation

L'enthalpie de solvation, $\Delta H_{\text{solv}}^\circ$, correspond au transfert d'une mole de soluté de l'état gazeux idéal, à celui en solution infiniment diluée.

$$\Delta H_{\text{solv}}^\circ = \Delta H_{\text{diss}}^\circ - \Delta H_{\text{vap}}^\circ$$

où $\Delta H_{\text{vap}}^\circ$ est l'enthalpie de vaporisation du soluté correspondant au passage de l'état liquide à l'état idéal gazeux monomère.

Les valeurs de $\Delta H_{\text{vap}}^\circ$ proposées par Konicek et Wadsö¹¹ nous permettent de calculer les enthalpies de solvation des acides étudiés dans les différents mélanges solvants. Il est normal que ces enthalpies de solvation aient des valeurs fortement négatives qui traduisent les interactions soluté-solvants.

TABLEAU 1
ENTHALPIES DE DISSOLUTION DANS LES MÉLANGES H₂O-t-BuOH À 298 K

%	N-t-BuOH ^a	Acide acétique		Acide propionique		Acide isobutyrique	
		$\Delta^{\circ}H_{\text{diss app}}$ (kJ mole ⁻¹) ^c	$\Delta^{\circ}H_{\text{diss}}^{\circ}$ (kJ mole ⁻¹) ^d	$\Delta^{\circ}H_{\text{diss app}}$ (kJ mole ⁻¹) ^c	$\Delta^{\circ}H_{\text{diss}}^{\circ}$ (kJ mole ⁻¹) ^d	$\Delta^{\circ}H_{\text{diss app}}$ (kJ mole ⁻¹) ^c	$\Delta^{\circ}H_{\text{diss}}^{\circ}$ (kJ mole ⁻¹) ^d
0	0,0000	-1,255 ± 0,013	-1,24	-1,639 ± 0,005	-1,62	-1,605 ± 0,008	-1,51
5	0,0126	+0,668 ± 0,007	+0,67	+0,626 ± 0,008	+0,61	+1,121 ± 0,008	+1,19
10	0,0263	+2,925 ± 0,008	+2,92	+3,687 ± 0,006	+3,71	+5,134 ± 0,018	+5,21
15	0,0411	+5,230 ± 0,008	+5,21	+7,331 ± 0,016	+7,33	+10,690 ± 0,042	+10,69
18	0,0506	+6,198 ± 0,011	+6,17	+8,967 ± 0,013	+8,97	+13,146 ± 0,017	+13,15
20	0,0573	+6,376 ± 0,008	+6,38	+9,358 ± 0,011	+9,36	+13,878 ± 0,059	+13,88
21	0,0607			+9,284 ± 0,015	+9,28		
22	0,0642	+6,280 ± 0,008	+6,28			+13,401 ± 0,025	+13,40
25	0,0749	+5,793 ± 0,014	+5,79	+8,512 ± 0,024	+8,51	+12,234 ± 0,059	+12,23
30	0,0943	+5,045 ± 0,010	+5,04	+7,129 ± 0,016	+7,13	+9,368 ± 0,033	+9,37
40	0,139			+4,940 ± 0,023	+4,94		

^aTeneur exprimée en grammes d'alcool t-butylque pour 100 g de mélange. ^bFraction molaire : nombre de moles d'alcool t-butylque/nombre total de moles. ^cEnthalpie de dissolution apparente : somme des enthalpies de dissolution et de dissociation dans les conditions expérimentales. La valeur proposée est la valeur moyenne obtenue pour une dizaine (*n*) de déterminations expérimentales effectuées pratiquement à la même concentration. L'écart type de la moyenne est calculé d'après la relation :

$$\bar{s} = \sqrt{\frac{\sum(\Delta H - \Delta \bar{H})^2}{n(n-1)}}$$

^dEnthalpie de dissolution calculée à partir de l'équation

$$\Delta^{\circ}H_{\text{diss}}^{\circ} = \Delta^{\circ}H_{\text{diss app}} + \frac{\Delta^{\circ}H_{\text{d}}^{\circ} [c^{-2.1030K} - \sqrt{c^{-4.6060K} + 40c^{-2.3030K}}]}{2c}$$

où *c* est la concentration finale en soluté après dissolution et où les valeurs de l'enthalpie de dissociation $\Delta^{\circ}H_{\text{d}}^{\circ}$ et de *pK* de ces acides en milieu eau-alcool t-butylque proviennent de la réf. 6.

Enthalpies de transfert de l'eau aux différents mélanges eau-t-BuOH

En utilisant le symbolisme précédemment défini^{1,2}

$${}^s\delta\Delta H_{\text{solv}} = \Delta H_t = \Delta^s H_{\text{solv}} - \Delta^w H_{\text{solv}}$$

Remarquons que la différence ($\Delta^s H_{\text{diss}} - \Delta^w H_{\text{diss}}$) est de la même façon égale à ΔH_t ; l'étude des grandeurs de transfert, uniquement fonction de la solvation des espèces, peut être utile quand les grandeurs de vaporisation ne sont pas accessibles.

Pour les acides étudiés, toutes les valeurs des enthalpies de transfert obtenues sont positives.

Nous avons représenté, Fig. 1, leurs variations en fonction de la teneur du solvant en alcool t-butylque. Les courbes obtenues passent par un maximum pour le mélange dont la fraction molaire en t-BuOH est voisine de 0.06. Elles présentent entre elles une certaine homothétie.

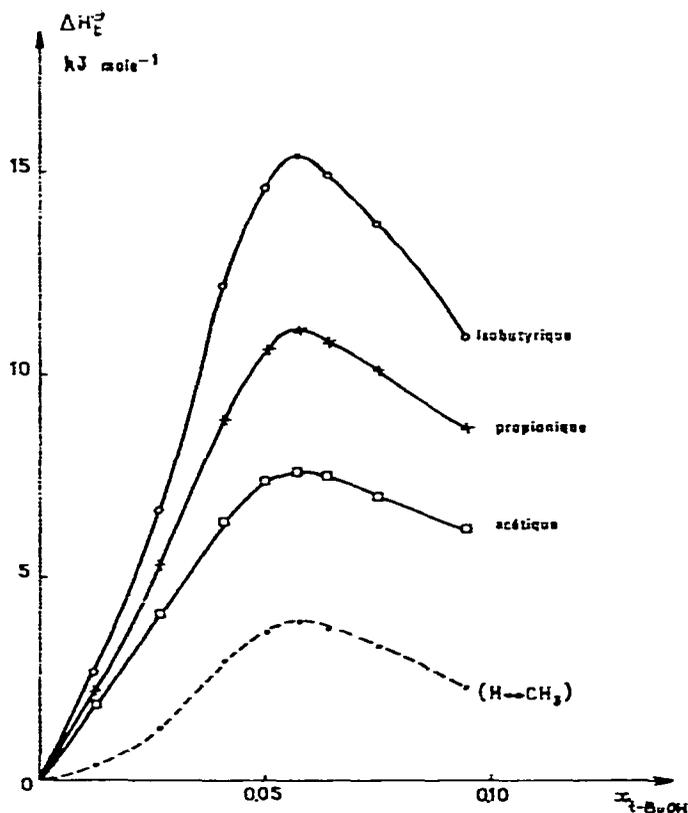


Fig. 1.

Que peut-on déduire de ces constatations? Examinons d'abord l'analogie des courbes de variation des ΔH_t en fonction de la composition du solvant, obtenues pour les trois acides étudiés. Nous pouvons vérifier de façon assez satisfaisante que:

$$\Delta H_t (\text{a. propionique}) - \Delta H_t (\text{a. acétique}) = \Delta H_t (\text{a. isobutyrique}) - \Delta H_t (\text{a. propionique})$$

Si l'on considère que le radical hydrocarboné de ces acides a 1, 2 et 3 atomes de carbone (et que l'on passe de l'un à l'autre en substituant un H par un CH_3), les enthalpies de transfert varient linéairement en fonction du nombre d'atomes de carbone du radical hydrocarboné des acides.

La littérature est riche d'exemples de corrélation de ce type. Suivant la nature du solvant, celle des solutés, la grandeur étudiée, cette relation linéaire est plus ou moins bien vérifiée. Ainsi l'étude des enthalpies de dissolution dans l'eau de solutés tels que les acides carboxyliques, les amines, les amides N-substituées, les alcools^{3,9} montre l'existence de minimums pour les composés en C_2 - C_4 . Les enthalpies de solvation de ces mêmes espèces dans l'eau ne varient encore pas de façon très linéaire avec le nombre d'atomes de carbone alors que leurs chaleurs molaires partielles le font³.

Krishnan et Friedman¹³ examinent les enthalpies de dissolution de plusieurs familles de composés dans différents solvants (eau, eau lourde, carbonate de propylène (CP), diméthylsulfoxyde (DMSO)). Ils en déduisent les enthalpies de transfert d'un solvant à un autre. Les résultats obtenus montrent que les variations des ΔH_t , pour une famille de solutés comprenant un radical hydrocarboné, en fonction du nombre d'atomes de carbone de ce radical : (1) sont linéaires lorsque le transfert s'effectue entre l'état gazeux et des solvants tels que CP et DMSO (ou entre ces solvants); (2) ne sont pas linéaires pour des transferts de l'eau à l'un des solvants précités.

Cela est expliqué par le fait que dans l'eau, l'influence de l'effet structural (avec formation d'« iceberg ») sur l'énergie de solvation est prédominante et que sa variation n'est pas linéaire avec le volume du radical hydrocarboné.

Il est difficile de tirer des conclusions générales des résultats que nous avons obtenus puisqu'ils ne concernent que trois acides. Il paraît cependant vraisemblable que l'écart à la linéarité soit moindre dans le cas d'un transfert de l'eau à solvant hydroorganique riche en eau que dans le cas d'un transfert de l'eau à un solvant de nature différente. Nous proposerons donc, en première approximation, une valeur pour la contribution à l'enthalpie de transfert, de la substitution $\text{H} \rightarrow \text{CH}_3$. Sa variation en fonction de la teneur du solvant en *t*-BuOH est représentée sur la Fig. 1.

Considérons maintenant le signe des enthalpies de transfert obtenues. Desnoyers *et al.*¹⁴ en s'appuyant sur trois hypothèses admettent que l'enthalpie de transfert de l'eau à l'eau lourde serait positive pour un soluté briseur de structure et négative pour un promoteur (pris dans le sens hydrophobe et non hydrophile). Ces prévisions sont vérifiées dans la plupart des cas où les résultats sont acquis¹⁵.

Il nous est certainement possible d'appliquer au transfert de l'eau à un mélange eau-*t*-BuOH riche en eau les mêmes hypothèses, à savoir: (1) l'eau est un liquide structuré et la présence d'un soluté augmentera ou diminuera sa structure, (2) le mélange eau-*t*-BuOH dont la fraction molaire en constituant organique est 0.05 est plus structuré que l'eau et sa structure est plus sensible que celle de l'eau aux influences des solutés; (3) les grandeurs de transfert de l'eau au mélange eau-*t*-BuOH traduisent principalement des variations de structure.

Les trois acides carboxyliques étudiés dont les enthalpies de transfert sont

positives nous apparaissent d'après ces hypothèses comme étant des briseurs de structure. Ce qui est contraire aux conclusions de certaines études antérieures^{2,16,17} concernant les carboxylates.

De telles contradictions ont déjà été constatées. De ce fait, certains auteurs^{17,18} soulignent l'ambiguïté d'un classement des solutés en « briseur » ou « promoteur » de structure car il peut être différent suivant le critère (c'est-à-dire la propriété) choisi.

Nous nous bornons ici à l'examen des valeurs des enthalpies de transfert. Nous avons essayé d'analyser les résultats de la littérature concernant les ΔH_t de quelques types de solutés à chaîne hydrocarbonée de l'eau à un solvant « s ». Les renseignements correspondants sont rassemblés dans le Tableau 2. Leur examen révèle que tous les types de solutés apparaissent lors du passage de l'eau aux mélanges hydroalcooliques plus structurés comme des briseurs, alors que l'étude du transfert de l'eau aux autres solvants permet de différencier les solutés briseurs et promoteurs de structure.

Les résultats concernant les acides carboxyliques que nous proposons en constituent un exemple supplémentaire. Le signe des enthalpies de transfert n'est pas un critère général de classement des solutés en briseur ou promoteur de structure sur la base des hypothèses utilisées.

Le fait que même des solutés à chaîne hydrocarbonée réputés être des promoteurs de structure dans l'eau, conduisent à des courbes de variation des enthalpies de transfert de l'eau aux mélanges hydroalcooliques qui présentent des maximums endothermiques, est expliqué par Arnett et coll.^{19,22} et par Spink et Auker²³ de la façon suivante : le soluté par son groupement hydrocarboné hydrophobe est, globalement, un promoteur de structure moins efficace dans les mélanges eau-alcools que dans l'eau pure. Si par contre le soluté est un briseur de structure son efficacité est plus grande dans un milieu plus structuré que l'eau.

Les acides carboxyliques renferment dans leurs molécules deux centres promoteurs, l'un hydrophile, l'autre hydrophobe. Considérons que l'enthalpie de solvation, ΔH_{solv} , d'un tel soluté est la somme de trois termes : le premier traduisant l'énergie de formation de la cavité au sein du solvant (ΔH_{cav}); le second et le troisième celle, respectivement, des interactions hydrophobes ($\Delta H_{\text{inter-phobe}}$) et hydrophiles ($\Delta H_{\text{inter-phile}}$) avec le solvant.

$$\Delta H_{\text{solv}} = \Delta H_{\text{cav}} + \Delta H_{\text{inter-phobe}} + \Delta H_{\text{inter-phile}}$$

On peut supposer, en première approximation, que le terme $\Delta H_{\text{inter-phile}}$ a la même valeur quels que soient les acides et les milieux (riche en eau) étudiés. Si tel est le cas, ΔH_t n'est fonction que des deux premiers termes.

Les résultats obtenus montrent effectivement que: (1) le maximum endothermique se situe à la composition du mélange solvant le plus structuré; (2) l'intensité de cet effet, dans un solvant donné, est proportionnelle à l'importance de la chaîne hydrocarbonée (c'est-à-dire du groupement hydrophobe) des acides carboxyliques dissous.

Soulignons pour conclure: (1) que l'effet observé est conforme à celui attendu

d'après les résultats concernant les enthalpies de transfert de l'eau aux mélanges hydroalcooliques riches en eau, des alcools aliphatiques et des amino acides; (2) que les enthalpies de transfert de ces espèces entre ces types de solvant traduisent princi-

TABLEAU 2

Solutés	ΔH_t de l'eau au solvant <i>s</i>		Références	Effet traduit
	<i>s</i>	Signe de ΔH_t		
<i>Alcools aliphatiques</i>				
ROH	CP	+	13	promoteur
	DMSO	+	13	promoteur
	D ₂ O	-	15	promoteur
EtOH, t-BuOH	H ₂ O ÷ EtOH	+	19	briseur
<i>Sels d'ammonium quaternaire</i>				
Me ₄ NCl	CP	-	13	briseur
	D ₂ O	+	15	briseur
	H ₂ O ÷ EtOH	+	19	briseur
	H ₂ O ÷ t-BuOH	+	4	briseur
Bu ₄ NBr	CP	+	13	promoteur
	D ₂ O	-	13	promoteur
	H ₂ O ÷ t-BuOH	+	5	briseur
	H ₂ O ÷ acétone	+	5	
	H ₂ O ÷ dioxanne	+	5	
	H ₂ O + urée	+	20, 21	promoteur
	H ₂ O + glycol	+	5	
Bu ₄ NI	H ₂ O ÷ EtOH	+	19	briseur
<i>Sels de phényle</i>				
φ ₄ BNa	D ₂ O	+	15	briseur
	H ₂ O ÷ EtOH	+	19	briseur
	H ₂ O ÷ t-BuOH	+	5	briseur
	H ₂ O + acétone	+	5	
	H ₂ O + dioxanne	+	5	
	H ₂ O + glycol	+	5	
φ ₄ AsCl	CP	-	13	briseur
	D ₂ O	+	15	briseur
	H ₂ O ÷ EtOH	+	19	briseur
	H ₂ O ÷ t-BuOH	+	22	briseur
<i>Amino acides</i>				
glycine, d,l-alanine	D ₂ O	-	15	promoteur
	H ₂ O ÷ EtOH	+	23	briseur
d,l-aminobutyrique				
Glycine	H ₂ O + urée	-	10	briseur

Remarques : (1) dans les cas où « *s* » est un mélange hydroalcoolique le signe de ΔH_t est celui correspondant au transfert dans un milieu riche en eau de composition telle que le mélange est réputé avoir une structuration supérieure à celle de l'eau; (2) les solvants CP, DMSO, H₂O + urée sont considérés comme étant des solvants moins structurés que l'eau. L'eau lourde est considérée comme un solvant plus structuré que l'eau; (3) les cosolvants acétone, dioxanne, glycol n'ayant pas une claire influence sur la structuration de l'eau nous ne pouvons tirer du signe de ΔH_t aucune indication sur l'effet traduit.

palement les effets dus à la présence de groupements hydrophobes. Cela pourrait être différent dans d'autres cas. En particulier les effets dus à la présence des groupements hydrophiles dans les molécules de solutés pourraient influencer préférentiellement ces grandeurs de transfert entre d'autres types de solvant; (3) que nous nous proposons d'apporter de nouveaux résultats qui, nous l'espérons, permettront une meilleure compréhension de ces phénomènes.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 L. Avedikian et J. P. Morel, *J. Chim. Phys.*, 68 (1971) 1201.
- 2 J. Juillard, J. P. Morel et L. Avedikian, *J. Chim. Phys.*, 69 (1972) 787.
- 3 J. Konicek et I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 25 (1971) 1541.
- 4 E. M. Arnett et D. R. McKelvey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1393.
- 5 R. K. Mohanty, T. S. Sarma, S. Subramanian et J. C. Ahluwalia, *Trans. Faraday Soc.*, 67 (1971) 305.
- 6 J. Fauve, *Thèse doctorat de spécialité*, Clermont-Ferrand, 1972.
- 7 I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 16 (1962) 479.
- 8 E. M. Arnett et J. V. Carter, voir réf. 3.
- 9 R. Aveyard et R. W. Mitchell, *Trans. Faraday Soc.*, 64 (1968) 1757.
- 10 G. C. Kresheck et L. Benjamin, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 2476.
- 11 J. Konicek et I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 24 (1970) 2612.
- 12 J. P. Morel *J. Chim. Phys.*, 67 (1970) 895.
- 13 C. V. Krishnan et H. L. Friedman, (a) *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 1572; (b) *idem*, 73 (1969) 3934; (c) *idem*, 74 (1970) 3900.
- 14 J. E. Desnoyers, R. Francescon, P. Picker et C. Jolicœur, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 3460.
- 15 E. M. Arnett et D. R. McKelvey, in J. F. Coetzee et C. D. Ritchie (Eds.), *Solute-Solvent Interactions*, M. Dekker, New York, 1969.
- 16 H. Snell et J. Greyson, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 2148.
- 17 S. Lindenbaum, *J. Chem. Thermodyn.*, 3 (1971) 625.
- 18 L. G. Hepler, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 4613.
- 19 E. M. Arnett, W. G. Bentrude, J. J. Burke et P. McDuggleby, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1541.
- 20 T. S. Sarma et J. C. Ahluwalia, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 1366.
- 21 R. B. Cassel et W. Y. Wen, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 1369.
- 22 E. M. Arnett et D. R. McKelvey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5031.
- 23 C. H. Spink et M. Auker, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 1742.