

THERMODYNAMIQUE DE SUBSTANCES SOUFREES. II. ETUDE THERMOCHIMIQUE DE LA *L*-CYSTEINE ET DE LA *L*-METHIONINE

RAPHAËL SABBAH et CHRISTOS MINADAKIS

*Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du C.N.R.S., 26 rue du 141ème
R.I.A., 13003 Marseille (France)*

(Reçu le 7 juillet 1980)

ABSTRACT

The enthalpies of combustion in the condensed state of *L*-cysteine and *L*-methionine have been determined using an isoperibol calorimeter equipped with a rotating bomb. The values of these enthalpies are, respectively, -2248.84 ± 0.55 kJ mole⁻¹ and -3564.11 ± 0.61 kJ mole⁻¹.

The determination of the enthalpy of sublimation of *L*-cysteine has not been possible because this substance sublimates with difficulty, even under a residual pressure of about 10⁻⁵ Torr. Moreover, its temperature of decomposition, which is situated around 450 K under atmospheric pressure, is lowered when the pressure is reduced. On the contrary, with some precautionary measures indicated in the text, the determination of the enthalpy of sublimation of *L*-methionine at 298.15 K has been possible, and is equal to $\Delta H_{\text{sub}}^0(298.15 \text{ K}) = 164 \pm 4$ kJ mole⁻¹.

The *L*-methionine molecule contains C—S bonds. From its experimental enthalpy of atomization, it has been possible to propose a value for the enthalpy of these bonds.

RESUME

A l'aide d'un calorimètre isopéribolique à bombe rotative, il nous a été possible de déterminer les enthalpies de combustion à l'état condensé des molécules de *L*-cystéine et de *L*-méthionine. Nous trouvons, pour ces enthalpies, respectivement, les valeurs suivantes: $-2248,84 \pm 0,55$ kJ mole⁻¹, $-3564,11 \pm 0,61$ kJ mole⁻¹

Nous n'avons pas pu déterminer l'enthalpie de sublimation de la *L*-cystéine. En effet, cette substance s'évapore très difficilement même sous une pression résiduelle de l'ordre de 10⁻⁵ Torr. De plus, sa température de décomposition qui, sous pression atmosphérique, se situe aux environs de 450 K, se trouve abaissée sous pression réduite. Par contre, en prenant certaines précautions, signalées dans le texte, il nous a été possible de déterminer l'enthalpie de sublimation de la *L*-méthionine à 298,15 K; celle-ci est égale à $\Delta H_{\text{sub}}^0(298,15 \text{ K}) = 164 \pm 4$ kJ mole⁻¹.

La molécule de *L*-méthionine renferme des liaisons C—S. Nous avons pu, à partir de son enthalpie d'atomisation expérimentale, proposer une valeur pour l'enthalpie de ces liaisons.

INTRODUCTION

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude thermodynamique des acides α -aminés qui, comme on le sait, présentent de multiples applications biologiques. Après avoir étudié certains membres de cette famille [1–4], nous avons porté notre attention sur deux substances renfermant de l'azote et du soufre

dans leur molécule. En agissant ainsi, nous complétons, d'une part, les données énergétiques liées à la structure des composés azotés et poursuivons, d'autre part, nos recherches sur les substances soufrées dont l'étude a commencé depuis peu [5,6]. Le calcul des grandeurs énergétiques liées à la structure des molécules nécessite la connaissance de leurs enthalpies de formation à l'état gazeux. Nous les avons obtenues en étudiant les deux substances qui nous intéressent par calorimétries de combustion et de sublimation.

En ce qui concerne la molécule de *L*-cystéine, on trouve dans la littérature quelques valeurs pour son enthalpie de combustion [7,8]. A part le travail effectué par Sunner [9], qui remonte à 1946, à l'aide d'un calorimètre à bombe rotative, tous les autres sont réalisés avec une bombe statique. De toutes ces valeurs qui sont consignées dans ces travaux et qui ne correspondent pas aux conditions exigées par les thermochimistes, Cox et Pilcher en retiennent deux dans leur ouvrage [8] et les corrigent pour les ramener à l'état standard. Ajoutons que ces deux valeurs sont loin d'être convergentes.

Quant à la *L*-méthionine, on ne trouve aucune valeur pour l'enthalpie de combustion aussi bien dans la réf. 8 que dans la réf. 10. Néanmoins, une tentative a été réalisée en 1958 par Tsuzuki et al. [11]. Pour ce qui est de son enthalpie de sublimation, Svec et Clyde l'ont déterminée en 1965, à partir de mesures de pression de vapeur saturante en fonction de la température dans l'intervalle $463 \leq T \leq 485$ K [12].

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits et analyses chimiques

La *L*-cystéine est un produit Merck pour usages biologiques, de degré de pureté 99%. La *L*-méthionine est un produit Fluka dont le degré de pureté est supérieur à 99%. Avant de commencer les expériences, nous les avons étuvés à 340 K environ, puis stockés dans un dessiccateur à potasse. Nous avons vérifié par analyse thermique gravimétrique que les produits étuvés étaient anhydres. L'oxygène (qualité N45) utilisé dans nos expériences de combustion est un produit Air-Liquide.

Les concentrations d'acide sulfurique dans les solutions issues de la combustion des deux substances qui nous intéressent (tests pour vérifier que tout le soufre contenu dans ces deux substances était bien passé à l'état d'acide sulfurique) ont été déterminées par dosage conductimétrique. Nous avons utilisé, à cet effet, un conductimètre Tacussel CD 7N, une cellule de type CM 05 et une solution titrée d'acétate de baryum (Fluka, p.a., teneur en SO_4^{2-} inférieure à 0,005%) préparée à partir d'une eau déminéralisée, obtenue par échange ionique dans un appareil Millipore; sa résistivité, à la source, est de l'ordre de $2 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$.

Les concentrations d'acides nitrique et nitreux ont été déterminées par la méthode de Devarda en utilisant un appareil de Kjeldahl. Cette méthode consiste à réduire en milieu alcalin les nitrates et nitrites en ammoniac en présence d'un alliage (Al, 45%; Cu, 50%; Zn, 5%). L'ammoniac ainsi obtenu est

distillé et le distillat est recueilli dans une solution d'acide borique de concentration suffisante pour neutraliser la totalité d'ammoniac. Les borates ainsi formés (dont la quantité est stoechiométriquement égale à celle d'ammoniac ou de nitrate + nitrite) sont dosés à partir d'une solution titrée d'acide chlorhydrique en présence d'un mélange de deux indicateurs colorés, vert de bromocrésol et rouge de méthyle [13]. Ce mélange, qui est de couleur bleue en milieu basique, passe à l'incolore au point d'équivalence pour devenir rose en milieu acide. Ce changement de couleur très net permet de bien situer la fin du titrage. Dans nos expériences, nous avons utilisé l'alliage de Devarda (Merck, p.a.), l'acide borique (Merck, p.a., de pureté supérieure à 99,8%), la soude (Riedel de Haën, de pureté supérieure à 99%) et l'acide chlorhydrique (Hopkin et Williams, analar). La teneur de nos solutions en acide nitreux est négligeable. Nous l'avons vérifiée par le réactif de Griess.

L'analyse de la phase gazeuse a été faite à l'aide des tubes colorimétriques de Dräger. Ces tubes sont en verre et contiennent une ou plusieurs couches de réactifs sur une substance porteuse. Au contact des gaz, une réaction chimique provoque un changement de coloration sur une certaine hauteur qui est proportionnelle à la concentration du gaz à détecter. Nous avons ainsi vérifié que la phase gazeuse était exempte d'oxyde de carbone, de dioxyde de soufre et qu'elle contenait des traces de vapeurs nitreuses ($\text{NO} + \text{NO}_2$) dont la quantité n'avait pratiquement aucune influence sur les valeurs de l'enthalpie de combustion.

Appareillage et techniques

Calorimétrie de combustion.

La combustion en bombe dans l'oxygène des substances soufrées nécessite pour être réalisée, un appareillage spécial, qui comprend un calorimètre à bombe rotative et une bombe à revêtement de platine. Celui-ci a l'avantage de ne pas entrer en réaction avec la solution d'acide sulfurique issue de la combustion et de favoriser la formation de trioxyde de soufre. Quant à la bombe rotative, elle amène le système réactionnel, après la combustion, à un état chimique bien défini permettant ainsi de réaliser le bilan énergétique avec un minimum d'incertitude.

Pour effectuer nos mesures, nous avons utilisé un calorimètre isopéribolique; la température de sa jaquette est maintenue constante à l'aide d'une régulation électronique et égale à $24,780 \pm 0,002^\circ\text{C}$. La bombe (Parr, modèle 1004 C) a un volume interne de $350,6 \text{ cm}^3$. La détection de la température est assurée par un thermomètre à résistance de platine de 100Ω à 0°C . Le pont de Wheatstone (Tinsley, modèle 5414 A) est utilisé pour mesurer les variations de la résistance du thermomètre. La tension de déséquilibre du pont est amplifiée par un nanovoltmètre (Keithley, modèle 147) et est ensuite envoyée sur la voie galvanométrique d'un enregistreur (Sefram, modèle Graphirac).

La substance à brûler est mise sous la forme de pastilles. Ayant rencontré des difficultés à brûler complètement la *L*-cystéine, nous avons utilisé l'acide benzoïque [échantillon 39i du NBS pour lequel ΔU_c^0 (c, 298,15 K) = $-26,414 \pm 0,003 \text{ kJ g}^{-1}$] comme substance auxiliaire dans la proportion 0,3 g

d'acide benzoïque pour 1 g de *L*-cystéine.

Avant chaque combustion, on introduit 10 cm³ d'eau au fond de la bombe et on la charge à 30 atm en oxygène sans la purger. En effet, dans le cas des substances soufrées, la présence de l'azote de l'air au sein de la bombe favorise la formation d'anhydride sulfurique qui, en présence d'eau, donne de l'acide sulfurique dans les produits finals de la combustion. La mise à feu des pastilles est faite à l'aide de coton dont l'énergie de combustion, mesurée au laboratoire, a pour valeur $-16,502 \pm 0,041 \text{ kJ g}^{-1}$ [14].

La détermination des fonctions thermodynamiques à l'état standard ainsi que celle des masses des substances utilisées dans le vide nécessitent la connaissance de grandeurs physiques que nous avons mesurées ou empruntées à la littérature. En ce qui concerne la masse volumique de la *L*-cystéine, nous l'avons déterminée au pycnomètre.

Le mode opératoire ainsi que le procédé de calcul des fonctions thermodynamiques [ΔU_c^0 (c, 298,15 K), ΔH_c^0 (c, 298,15 K), ΔH_f^0 (c, 298,15 K)] ont été décrits précédemment [15].

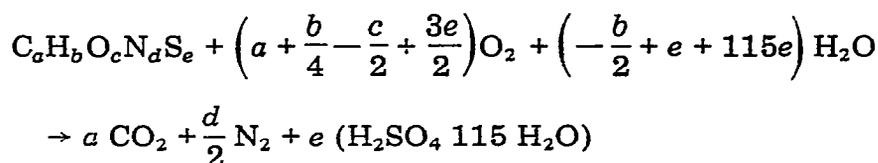
Calorimétrie de sublimation.

Pour mesurer directement la quantité de chaleur mise en jeu par la sublimation de chaque substance, nous avons utilisé un calorimètre Tian—Calvet associé à une cellule d'effusion [16,17]. La détection des signaux thermiques est assurée par un amplificateur (Keithley, modèle 147) et un potentiomètre enregistreur (Sefram, modèle Servotrace) (sensibilité du système détecteur $0,4 \mu\text{V mm}^{-1}$). Un groupe de pompage maintient en permanence hors de la cellule d'effusion une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-5} Torr. A titre indicatif, signalons que notre calorimètre était équipé de piles Calvet en chromel—alumel dont la sensibilité est fonction de la température (elle passe de $20,5 \mu\text{V mW}^{-1}$ à 298,15 K à $14,4 \mu\text{V mW}^{-1}$ à 447,85 K). Afin de ne pas perturber les thermogrammes, l'étalonnage électrique a été réalisé avant ou après chaque essai et non plus en cours d'expérience. La température à l'intérieur du calorimètre a été déterminée à $\pm 0,1$ K en utilisant un thermocouple en chromel—alumel.

RESULTATS

Enthalpies de combustion

Nous consignons dans le Tableau 1 les grandeurs auxiliaires des substances utilisées qui sont nécessaires pour calculer les énergies de combustion ΔU_c^0 (c, 298,15 K) de la réaction idéale suivante



L'équivalent énergétique du calorimètre a été obtenu à partir de neuf combustions d'acide benzoïque (échantillon 39i du NBS). Sa valeur est: $U_{\text{calor}} = 15081,8 \pm 1,1 \text{ J K}^{-1}$.

TABLEAU 1

Grandeurs auxiliaires des substances utilisées ^a

Substance	Formule brute (C _a H _b O _c N _d S _e)	M (g mole ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	-(∂U/∂P) _T (J g ⁻¹ atm ⁻¹)	C _p (J K ⁻¹ g ⁻¹)
Acide benzoïque	C ₇ H ₆ O ₂	122,1232	1,320 [18]	0,01163 [18]	1,209 [18]
Coton	CH _{1,774} O _{0,887}	27,9910	1,5 [18]	0,029 [18]	1,7 [18]
L-cystéine	C ₃ H ₇ O ₂ NS	121,1538	1,467	(0,013)	1,339 [19]
L-méthionine	C ₅ H ₁₁ O ₂ NS	149,2074	1,311 [20]	(0,013)	1,946 [21]

^a Les masses molaires ont été calculées à partir du tableau des masses atomiques de 1977 [22]. Les valeurs dans les parenthèses sont estimées.

TABLEAU 2

Combustion de la L-cystéine

m(sub.) (g)	m(sub. aux.) (g)	m(coton) (g)	m(Fe) (g)	n _f (HNO ₃) (mole × 10 ³)	ΔT (K)	-ΔU _{IBP} (J)	-w ₁ (J)	w ₂ (J)	-ΔU _c (c, 298,15 K) (kJ mole ⁻¹)
1,109047	0,332118	0,001577	4,014389	1,00	1,94489	29394	8799	73	2241,83
0,947473	0,357402	0,001500	4,014071	0,92	1,79280	27095	9465	71	2245,32
1,042766	0,350417	0,001660	4,014046	0,95	1,89650	28663	9283	72	2243,29
1,047707	0,331617	0,001603	4,013956	0,91	1,86774	28270	8786	68	2245,18
1,066958	0,356838	0,001492	4,013956	1,00	1,93668	29314	9450	74	2247,07
1,020852	0,344428	0,001692	4,013865	0,90	1,85600	28092	9126	69	2243,85
1,026723	0,352071	0,001621	4,013795	0,95	1,87795	28424	9326	72	2245,10
0,955099	0,365701	0,001483	4,013725	0,87	1,81327	27445	9684	68	2244,37

-ΔU_c(c, 298,15 K) = 2244,50 ± 0,55 kJ mole⁻¹, -ΔH_c(c, 298,15 K) = 2248,84 ± 0,55 kJ mole⁻¹;-ΔH_f(c, 298,15 K) = 534,08 ± 0,62 kJ mole⁻¹

TABLEAU 3
Combustion de la L-méthionine

$m(\text{sub.})$ (g)	$m(\text{coton})$ (g)	$m(\text{Pt})$ (g)	$n_f(\text{HNO}_3)$ (mole $\times 10^3$)	ΔT (K)	$-\Delta U_{\text{IBP}}$ (J)	$-w_1$ (J)	w_2 (J)	$-\Delta U_c^0$ (c, 298,15 K) (kJ mole $^{-1}$)
1,245067	0,001458	3,907651	1,15	1,96722	29777	24	79	3556,06
1,155236	0,001523	3,907591	1,06	1,82530	27628	25	74	3555,61
1,130850	0,001466	3,907504	1,08	1,78643	27040	27	75	3554,69
1,176824	0,001361	3,907190	1,10	1,85986	28152	22	76	3556,81
1,079039	0,001477	3,906950	0,99	1,70667	25832	24	70	3559,05
1,103277	0,001552	3,906844	1,10	1,74562	26422	26	76	3559,57
1,128556	0,001384	3,906710	0,83	1,78308	26989	23	60	3557,30
1,110647	0,001648	3,906702	1,05	1,75725	26598	27	73	3559,82
1,126819	0,001487	3,906751	1,04	1,78102	26958	25	72	3556,79

$-\Delta U_c^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = 3557,30 \pm 0,61 \text{ kJ mole}^{-1}$; $-\Delta H_f^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = 3564,11 \pm 0,61 \text{ kJ mole}^{-1}$,
 $-\Delta H_f^0(\text{c}, 298,15 \text{ K}) = 577,48 \pm 0,72 \text{ kJ mole}^{-1}$

Nous rassemblons dans les Tableaux 2 et 3 les résultats obtenus pour la *L*-cystéine et la *L*-méthionine. Dans ces tableaux, w_1 représente l'énergie de combustion du fil de coton et de l'acide benzoïque (dans le cas de la *L*-cystéine), w_2 représente les corrections pour passer à l'état standard, ΔU_{IBP} représente la variation d'énergie interne de la bombe et de son contenu, n_f (HNO_3) est le nombre de mole d'acide nitrique formé après la combustion, $m(\text{Pt})$ est la masse de platine (fil + creuset), ΔT est la variation de la température du système calorimétrique.

Enthalpies de sublimation

La faible pression de vapeur saturante à 298,15 K des deux substances étudiées nous a obligés à les sublimer à plusieurs températures supérieures à 373 K.

En ce qui concerne la *L*-cystéine, plusieurs tentatives ont été faites sans succès pour sublimer cette substance à des températures comprises entre 395 et 420 K. En effet, cette substance qui, sous la pression atmosphérique, se décompose aux environs de 450 K, a tendance à le faire encore plus facilement sous pression réduite.

Quant à la *L*-méthionine, et comme nous l'avons déjà mentionné dans l'introduction, son enthalpie de sublimation a été déterminée en 1965 par Svec et Clyde [12] à partir de mesures de pression de vapeur dans l'intervalle $463 \leq T \leq 485$ K. Des essais de tenue de cette substance avec la température nous ont montré que, sous la pression atmosphérique, elle se décompose vers 430 K, ce qui a pour effet de mettre en doute la valeur trouvée par ces auteurs.

En ce qui nous concerne, nous en avons fait l'étude entre $417 < T < 425$ K. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 4. L'incertitude qui accompagne ces résultats tient compte de l'erreur sur le coefficient d'étalonnage électrique de calorimètre. Quant à la valeur de $\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}(298,15 \text{ K})$, elle a été obtenue, comme indiqué dans la réf. 1, par un calcul de régression linéaire basé sur la méthode des moindres carrés à partir des valeurs de $\Delta H_{\text{sub}}(T)$. Ce traitement n'est correct que si l'on connaît le comportement de la substance avec la température entre 298,15 K et les températures auxquelles ont été faites les expériences. A ce propos, Hutchens et al. [21] ont mesuré la capacité thermique de la *L*-méthionine et ont souligné l'existence de changements de phase avec la température. Les essais effectués par ATD,

TABLEAU 4

Enthalpies de sublimation de la *L*-méthionine

T (K)	Nombre d'essais	$\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}(T)$ (kJ mole ⁻¹)	$\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}(298,15 \text{ K})$ (kJ mole ⁻¹)
417,19	6	143,73 ± 0,79	164 ± 4
420,57	5	140,11 ± 1,68	
425,20	6	137,64 ± 1,05	

nous ont montré qu'il en existait trois, d'importance plus ou moins grande, le premier commençant vers 258 K et s'achevant vers 361 K, le deuxième commençant vers 391 K et s'achevant vers 403 K et le troisième commençant vers 408 K et s'achevant vers 430 K. L'énergie mise en jeu par ces changements de phases est respectivement de 2,7, 0,21 et 0,09 kJ mole⁻¹. [Dans le calcul de ΔH_{sub}^0 (298,15 K), nous n'avons pas tenu compte de ces énergies qui sont inférieures à l'erreur expérimentale accompagnant ΔH_{sub}^0 (298,15 K).]

Par ailleurs, nous avons admis l'identité $\Delta H_{\text{sub}}(T) \equiv \Delta H_{\text{sub}}^0(T)$ à cause de la très faible pression de vapeur saturante de la molécule étudiée.

Enfin, signalons que l'incertitude qui accompagne les différents résultats expérimentaux représente l'écart moyen σ_m .

DISCUSSION

L'ensemble des fonctions thermodynamiques consignées dans le Tableau 5 permet la détermination de plusieurs grandeurs énergétiques liées à la structure des molécules. Parmi celles-ci, citons l'énergie réticulaire que l'on déduit aisément de l'enthalpie de sublimation (elle est égale à $\Delta H_{\text{sub}}^0 - RT$) et l'enthalpie d'atomisation à partir de laquelle on peut déterminer l'enthalpie des liaisons intramoléculaires.

L'enthalpie d'atomisation est liée à la transformation suivante: molécule (considérée comme gaz idéal, état fondamental, T) → atomes (chacun d'eux considéré comme gaz idéal, état fondamental, T).

A partir de l'enthalpie de formation d'une molécule à l'état gazeux (Tableau 5) et de celle des différents constituants, C, H, O, N et S que l'on emprunte aux tables [22] et qui valent respectivement: 716,67 ± 0,44, 217,997 ± 0,006, 249,17 ± 0,10, 472,68 ± 0,40 et 276,98 ± 0,25 kJ mole⁻¹, il est possible de calculer son enthalpie d'atomisation expérimentale [1,15]. Ce calcul qui n'a pu être fait que pour la *L*-méthionine, conduit au résultat suivant $\Delta H_{\text{a,exp}}^0$ (298,15 K) = (7642,8 ± 4,2) kJ mole⁻¹.

TABLEAU 5

Fonctions thermodynamiques de la *L*-cystéine et de la *L*-méthionine

Substance	Formule	$-\Delta H_f^0$ (c, 298,15 K) (kJ mole ⁻¹)	ΔH_{sub}^0 (298,15 K) (kJ mole ⁻¹)	$-\Delta H_f^0$ (g, 298,15 K) (kJ mole ⁻¹)
<i>L</i> -Cystéine	$\begin{array}{c} \text{HS}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{NH}_2 \end{array} \text{COOH}$	534,08 ± 0,62		
<i>L</i> -Méthionine	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{NH}_2 \end{array} \text{COOH}$	577,48 ± 0,72	164 ± 4	413,5 ± 4,1

Pour déterminer l'enthalpie de la liaison C—S, E (C—S), dans la molécule de *L*-méthionine, nous avons retranché de $\Delta H_{a,exp}^0$ (298,15 K) la part énergétique des différentes autres liaisons [2,4]. Nous avons ainsi abouti à E (C—S) = 298,72 kJ mole⁻¹, résultat en parfait accord avec les quelques valeurs que l'on trouve dans la littérature [8,23,24]. Ajoutons que, par rapport aux distances interatomiques [25], cette valeur énergétique est tout à fait compatible avec celles que nous avons trouvées précédemment dans les molécules hétérocycliques de thiophène, benzothiophène et dibenzothiophène [5].

BIBLIOGRAPHIE

- 1 S.N. Ngauv, R. Sabbah et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 20 (1977) 371.
- 2 R. Sabbah et M. Laffitte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, I (1978) 50.
- 3 R. Sabbah et S. Skoulika, *Thermochim. Acta*, 36 (1980) 179.
- 4 R. Sabbah et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 25 (1978) 376.
- 5 R. Sabbah, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, I (1979) 434.
- 6 R. Sabbah, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 289 (1979) 153.
- 7 E.S. Domalski, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1 (1972) 221.
- 8 J.D. Cox et G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
- 9 S. Sunner, *Svensk. Kem. Tidr.*, 58 (1946) 71.
- 10 J.B. Pedley et J. Rylance, *Sussex - N.P.L. Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds*, University of Sussex, 1977.
- 11 T. Tsuzuki, D.O. Harper et H. Hunt, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 1594.
- 12 H.J. Svec et D.D. Clyde, *J. Chem. Eng. Data*, 10 (1965) 151.
- 13 R. Kieselbach, *Ind. Eng. Chem.*, 16 (1944) 764.
- 14 R. Sabbah, S.N. Ngauv, M. Nabavian et M. Laffitte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 545.
- 15 M. Nabavian, R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *J. Chim. Phys.*, 74 (1977) 115.
- 16 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Thermochim. Acta*, 5 (1972) 117.
- 17 R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 2201.
- 18 W.D. Good et N.K. Smith, *J. Chem. Eng. Data*, 14 (1969) 102.
- 19 H.M. Huffman et E.L. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935) 46.
- 20 E. Berlin et M.J. Pallansch, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 1887.
- 21 J.O. Hutchens, A.G. Cole et J.W. Stout, *J. Biol. Chem.*, 239 (1964) 591.
- 22 *Atomic Weights of the Elements 1977*, *Pure Appl. Chem.*, 51 (1979) 405.
- 23 R.T. Sanderson, *Chemical Bonds and Bond Energy*, Academic Press, New York, 1976.
- 24 T.L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, Butterworths, London, 1958.
- 25 *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, L.E. Sutton, *Sci. Ed.*, Special Publication No. 11, The Chemical Society, London, 1958.