

EXPLORATION SYSTEMATIQUE DE LA CINETIQUE DE REHYDRATATION D'UN SEL RENVERSABLE. II. ESSAI DE GENERALISATION DES LOIS CINETIQUES

M'BARK BEN CHANAA, MICHEL LALLEMANT et GILLES BERTRAND

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, U.A. 23, Faculté des Sciences Mirande, B.P. 138, 21004 Dijon Cédex (France)

(Reçu le 10 mai 1986)

ABSTRACT

The rehydration kinetics of anhydrous compounds: calcium oxalate CaC_2O_4 and oxalic acid $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, have been investigated according to temperature and water vapour pressure. Two essential criteria have been used in this paper: the shape of progress curves vs. time and the isothermal or isobaric laws of hydration rates. From the study of these criteria, two clearly distinct areas can be described within the stable region of the hydrated phase.

The phenomena which regulate the hydration kinetics, following temperature and pressure conditions, in these two areas can be defined as:

(a) Surface phenomena determine the kinetics in the region of low pressure and low temperature, and under the attraction of the hydrate/saturated solution equilibrium.

(b) In an extended region, at high pressure and high temperature and under the attraction of the anhydrous/hydrate equilibrium, on the contrary, the volume phenomena become determining.

(c) In the intermediate region, it seems that the hydration kinetics are regulated by the interface progression.

The morphological study of solid grains accords with this analysis. A scheme which generalizes the behaviour of these solids during their hydration is proposed in conclusion.

RESUME

La cinétique de réhydratation de composés anhydres: oxalate de calcium CaC_2O_4 et l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, a été étudiée en fonction de la température et de la pression de vapeur d'eau. Deux critères essentiels ont été utilisés dans cet article: la forme des courbes d'avancement en fonction du temps et les lois isothermes ou isobares des vitesses d'hydratation. A partir de l'étude de ces critères, deux domaines bien distincts du diagramme de stabilité de la phase hydratée, peuvent être décrits.

Les phénomènes qui régissent la cinétique d'hydratation selon les conditions de température et de la pression propres à ces deux domaines peuvent être définis.

(a) Dans la région que l'on trouve à basse température et basse pression et sous l'attraction de l'équilibre hydrate/solution saturée, les phénomènes surfaciques sont cinétiquement prépondérants.

(b) Dans une région étendue à haute température et haute pression et sous l'attraction de l'équilibre anhydre/hydrate, au contraire les phénomènes volumiques sont déterminants.

(c) Dans la région intermédiaire, c'est la progression de l'interface qui semble régler la cinétique d'hydratation.

L'étude morphologique des grains solides s'accorde avec cette analyse. Un schéma qui généralise ces comportements des solides lors de leur hydratation est proposé en conclusion.

INTRODUCTION

Dans une étude précédente [1], nous avons présenté les résultats relatifs à la cinétique de réhydratation de l'oxalate de calcium anhydre. Cette étude comportait plusieurs aspects: étude cinétique isotherme et isobare, influence de la température, morphologie des cristallites de l'oxalate réhydratés. Ceci a permis de mettre en évidence, à partir des lois de température, différentes régions dans ce domaine qui sont en fait une conséquence des effets attractifs des courbes d'équilibre limites: anhydre \rightleftharpoons monohydrate (1), monohydrate \rightleftharpoons solution saturée (2).

En comparant à des résultats bibliographiques sur la réhydratation d'autres sels, il semble que nos résultats soient représentatifs d'une classe de réactions. Nous avons voulu confirmer ces présomptions par une étude complémentaire de la cinétique d'hydratation d'un composé solide réversible comme l'oxalate de calcium, l'acide oxalique. Au besoin, pour nous

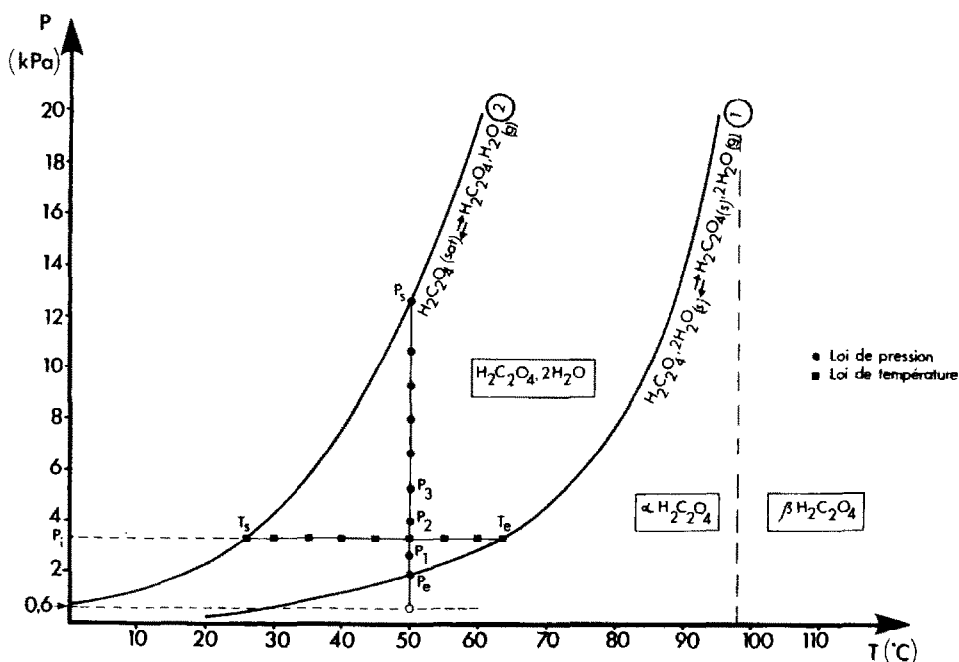


Fig. 1. Courbes d'équilibre $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ et $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et domaine d'existence de la phase $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$.

assurer du parallélisme des comportements, nous avons à donner de nouveaux résultats pour l'hydratation de l'oxalate de calcium.

L'acide oxalique dihydraté utilisé dans ce travail est de type "Prolabo R.P.", le numéro de référence est 20562.

La réaction renversible $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ($\Delta H = 52,25 \text{ kJ mol}^{-1}$) a été étudiée par Gérard [2], son étude a permis de déterminer le diagramme pression-température précisant les zones de stabilité du dihydrate et des variétés polymorphiques du sel anhydre (Fig. 1).

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE ET MÉTHODOLOGIE

La thermogravimétrie a été la technique expérimentale principalement utilisée dans notre étude. Elle met en oeuvre une balance classique à hélice de quartz, auquel est adjoint un système de point froid pour la régulation de pression. D'autres techniques complémentaires comme la diffraction des rayons X ou la microscopie électronique à balayage nous ont permis d'analyser la structure et la morphologie des composés étudiés.

Nous avons réalisé différentes séries d'expériences en fixant pour chacune d'elles la température (loi de pression) ou la pression (loi de température). Par exemple, dans le cas des lois de pression, dans une série, chaque évolution est provoquée en modifiant pour une température donnée la pression dans une gamme $P_e(T) < P < P_s(T)$ ($P_e(T)$ = pression d'équilibre et $P_s(T)$ = pression de vapeur saturante à la température T).

Toutes les expériences ont été effectuées à partir d'un échantillon de dihydrate de masse initiale $m = 80 \text{ mg}$, déshydraté sous les conditions ($T, P = 0,6 \text{ kPa}$). On provoque l'évolution désirée en modifiant la pression P de la valeur $0,6 \text{ kPa}$ à la valeur P_1 choisie pour l'expérience. Une fois que le composé est réhydraté, on le déshydrate en abaissant de nouveau la pression jusqu'à $0,6 \text{ kPa}$, conditions dans lesquelles il est maintenu 30 min . On provoque de nouveau l'évolution comme précédemment en imposant une pression P_2 et ainsi de suite ($P_1, P_2, P_3 \dots$) (Fig. 1).

Dans cet article, P désigne la pression imposée par la température du point froid et T la température imposée par le four.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Hydratation de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Courbes d'avancement

L'étude cinétique de la réhydratation est réalisée à partir du tracé des courbes thermogravimétriques $\alpha = f(t)$, en fonction du temps. Les Figs. 2a et 2b donnent les variations du degré d'avancement avec le temps pour

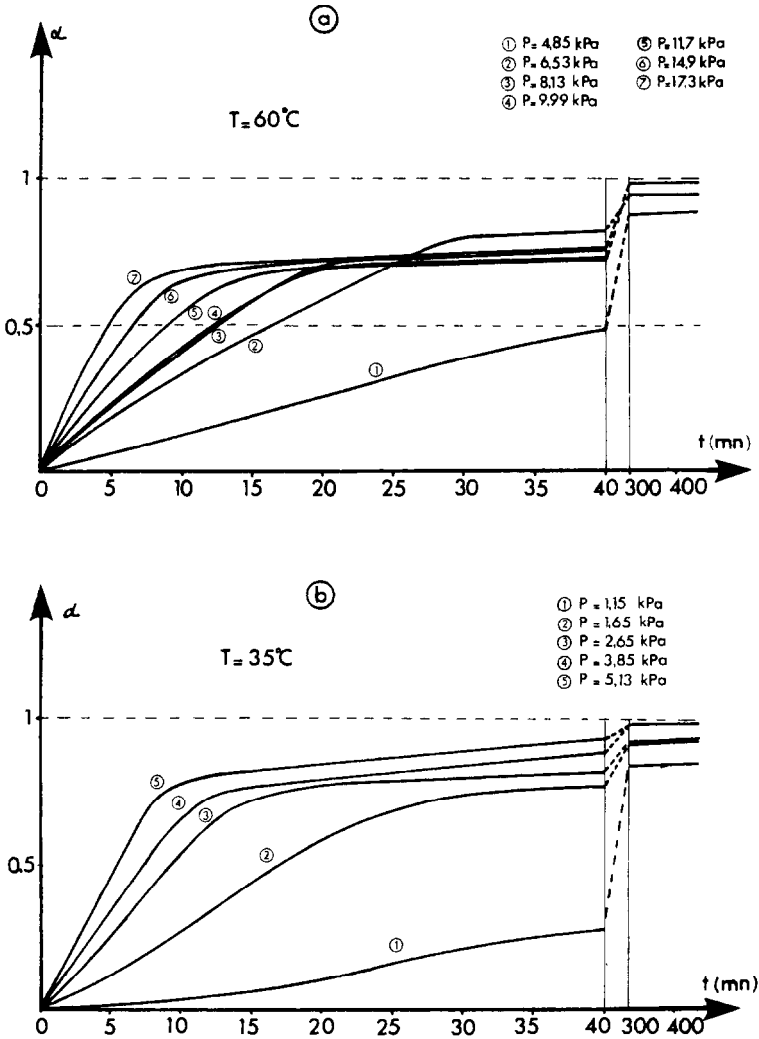


Fig. 2. Exemples de quelques courbes d'avancement $\alpha(t)$: (a) $T = 60^\circ\text{C}$, (b) $T = 35^\circ\text{C}$; P variable.

différentes pressions respectivement à $T = 60^\circ\text{C}$ et $T = 35^\circ\text{C}$. On peut distinguer sur ces courbes deux parties qui se raccordent au voisinage de $\alpha = 0,7$.

Pour des degrés d'avancement inférieurs à $\alpha = 0,7$, on constate qu'elles subissent des déformations selon que l'on opère à haute température, haute pression (Fig. 2a) ou à basse température, basse pression (Fig. 2b). Par exemple à 35°C , ces courbes ont un point d'inflexion inférieur à $\alpha = 0,5$. A 60°C , ces courbes ont une allure quasi-parabolique.

Pour des degrés d'avancement supérieurs à $\alpha = 0,7$, ces courbes à pente faible tendent toujours vers $\alpha = 1$, valeur atteinte au bout de 5 h.

Courbes isothermes $v(P)_T$

A partir des courbes thermogravimétriques $\alpha = f(t)$, nous avons pu reconstituer 4 isothermes de vitesses $v(P)_T$, dans une gamme de pression allant de 0,5 à 18,5 kPA.

La Fig. 3 indique les variations de cette vitesse avec la pression. On constate qu'à température imposée constante, l'augmentation de la pression de vapeur d'eau depuis la pression d'équilibre se traduit par une augmentation de vitesse de réaction. Chaque isotherme est constituée de deux parties fortement croissantes séparées par un pseudo-plateau qui se raccourcit à basse température. A pression donnée, la vitesse est d'autant plus faible que la température est élevée.

Hydratation de CaC_2O_4

Une étude similaire à celle décrite ci-dessus avec l'hydratation de l'acide oxalique avait été décrite antérieurement [1]. L'analyse des courbes $v(P)_T$ pour $\alpha = 0,5$ (Fig. 3 de [1] trait plein) ne nous avait pas permis de mettre en évidence la remontée de la vitesse de réaction au-delà du plateau.

L'étude de la Fig. 3 suggère que probablement, nous n'avons pas suffisamment abaissé la température imposée pour les expériences. Nous avons donc complété, à partir de nouvelles expériences, le réseau de courbes $v(P)_T$ pour $T = 64, 50$ et 38°C (Fig. 4). Les courbes d'avancement $\alpha = f(t)_f$ obtenues, présentent les mêmes caractéristiques que celles décrites dans ref. 1 à basse température.

La comparaison de la Fig. 4 avec la Fig. 3 montre finalement le même type de variation, qui compte tenu de résultats bibliographiques de même

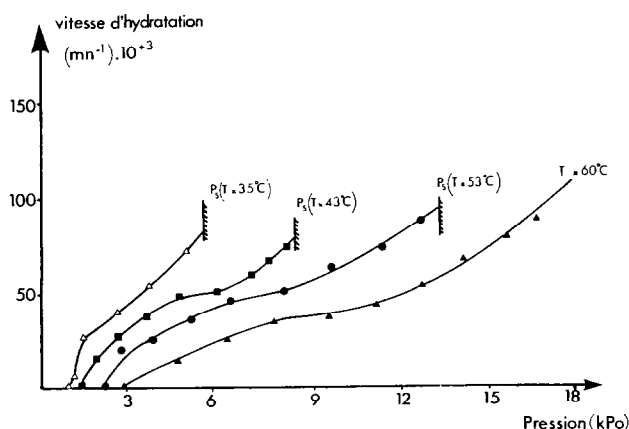


Fig. 3. Courbes de variation de la vitesse d'hydratation de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à $\alpha = 0,5$, avec la pression de vapeur d'eau imposée à différentes températures.

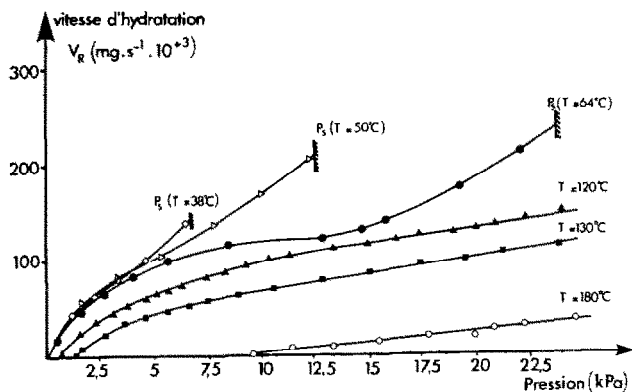


Fig. 4. Quelques courbes de variation de la vitesse de CaC_2O_4 à $\alpha = 0,5$, avec la pression de vapeur d'eau imposée à basse température.

nature pour l'hydratation de BaCl_2 , H_2O [3] et de K_2CO_3 [4], semble assez caractéristique de la cinétique d'hydratation.

DISCUSSION

Interprétation des résultats

Dans l'article précédent, nous avons attribué le comportement cinétique des sels à l'hydratation soit à la prédominance d'un phénomène diffusif en volume lorsque la cinétique est étudiée dans le voisinage de l'équilibre hydrate/anhydre (région I) à haute pression, soit à la prédominance d'un phénomène de surface dans le voisinage de l'équilibre hydrate/solution saturée (région II) à basse pression. Ces conclusions s'appuyaient essentiellement sur l'analyse qualitative de la forme des courbes d'avancement et de la morphologie de cristallites une fois rehydratés.

L'objectif de l'analyse développée dans cet article est plutôt de réaliser une investigation quantitative de la forme des courbes d'avancement et des lois de pression en vue de conforter ou de démentir nos propositions antérieures.

Courbes d'avancement

Nous avons voulu, dans un premier temps, comparer les courbes réduites ($\alpha(t_R = t/t_{0,5})$) déduites des courbes expérimentales $\alpha(t)$ aux courbes théoriques réduites données dans l'article de Sharp et al. [5]. Ces auteurs ont tracé des abaques (Fig. 5a), dans lesquelles chaque courbe correspond à un régime cinétique pur, soit de contrôle diffusif (A à D), soit un contrôle par une réaction interfaciale (F et G), soit encore un régime de nucléation et croissance (H et I). Les cas de contrôle par un régime mixte n'ont pas été envisagés dans ces abaques. Ces abaques conduisent aux mêmes conclusions

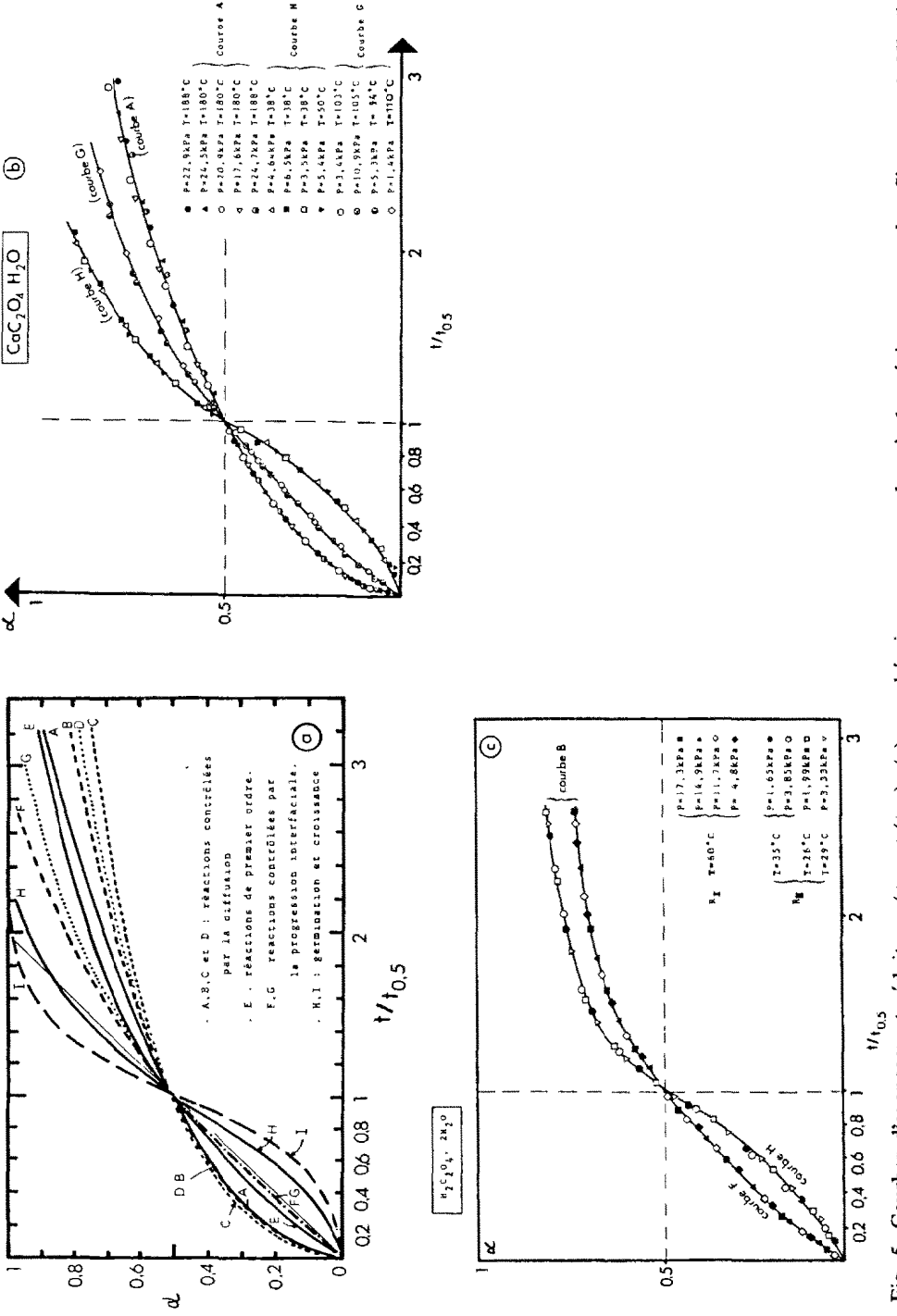


Fig. 5. Courbes d'avancement réduites $\alpha(t_R = t/t_{0.5})$: (a) cas théorique correspondant à des régimes purs selon Sharp et al. [5]; (b) cas de l'hydratation de CaC_2O_4 ; (c) cas de l'hydratation de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Les courbes $\alpha(t_R)$ sont regroupées selon leur appartenance aux trois régions, I, II et III.

que celles de Delmon [6] qui envisage en outre la représentation des régimes mixtes (réf. 6, p. 580). En suivant les calculs de ces auteurs, nous chercherons d'abord à vérifier si les régimes purs considérés ci-dessus sont compatibles avec nos propres courbes $\alpha = f(t/t_{0,5})$.

Les Figs. 5b et 5c explicitent cette comparaison respectivement pour l'oxalate de calcium et l'acide oxalique. Après superposition de nos courbes à celles des abaques proposés par les auteurs, on aboutit aux conclusions suivantes:

(1) Dans le cas de l'hydratation de l'oxalate de calcium (Fig. 5b), les courbes issues de la région I se regroupent convenablement dans une affinité avec la courbe théorique A, celles de la région II avec la courbe H et celles de la région intermédiaire III se superposent plutôt avec la courbe G. Dans l'hypothèse de régimes cinétiques purs, on peut conclure que dans la région I, le phénomène diffusif est prépondérant, dans la région II un phénomène de germination et croissance à la surface règle la cinétique et dans la région intermédiaire III, le régime cinétique serait réglé par une progression interfaciale.

(2) Dans le cas de l'hydratation de l'acide oxalique (Fig. 5c) étudié dans un petit domaine de stabilité, nous constatons que pour des conditions proches de l'équilibre de saturation à basse pression, les courbes réduites se superposent avec la courbe théorique H pour des degrés d'avancement $\alpha < 0,7$ comme nous l'avons noté dans le cas de l'oxalate de calcium dans la région II.

Une autre famille de courbes réduites se superposent avec la courbe G pour $\alpha < 0,7$, c'est-à-dire comme celles de la région intermédiaire III de l'oxalate de calcium. Nous ne trouvons pas de courbes satisfaisant aux représentations de la région I. En outre, pour des valeurs du taux d'avancement α supérieures à 0,7, l'ensemble des courbes de chaque famille tend vers un profil de type B, c'est-à-dire correspondant à une régulation par la diffusion.

Si l'on reste sur l'hypothèse de régimes purs, cette analyse introduit l'idée d'une évolution des phénomènes régulateurs dans le domaine de stabilité de l'hydrate. Trois régions peuvent être définies, dont les zones de transition devront être précisées:

(1) La région correspondant aux basses températures et basses pressions, dite région II, où l'avancement est correctement décrit par l'équation d'Avrami-Erofeev [5,7].

$$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2} = kt$$

qui traduit un phénomène de germination et croissance d'une phase à partir de la surface externe des grains (Fig. 6). Probablement la germination que suggère la vérification de l'équation précédente, consiste en celle de microgouttes de liquide ou d'une phase adsorbée, localisée sur la surface des grains de solide (dissolution locale du sel) (Fig 10 et réf. 1, p. 383).

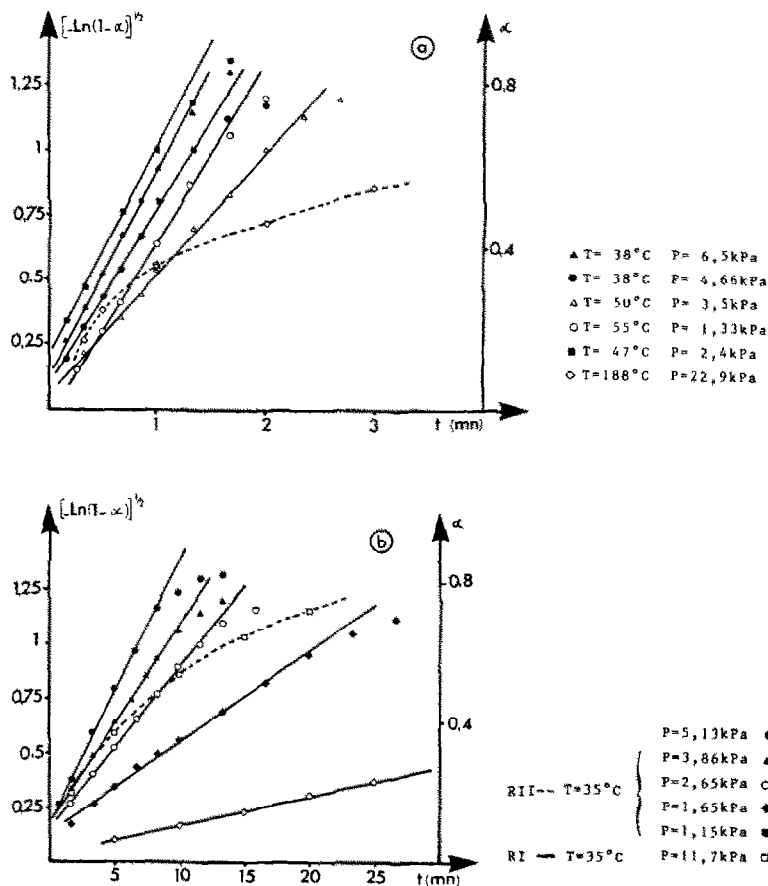


Fig. 6. Transformées linéaires $[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = kt$ selon Avrami-Erofeev [5,7], dans la région II: (a) cas de l'hydratation de CaC_2O_4 . (b) cas de l'hydratation de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

(2) La région correspondant aux hautes températures et hautes pressions, du domaine de stabilité, dite région I; la transformée linéaire $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = k't$ décrit la variation du taux d'avancement avec le temps (Fig. 7a), selon la loi de Jander [8]. Il s'agit d'un contrôle de la cinétique par une diffusion volumique. Apparemment si ce domaine est largement dominant dans l'hydratation de l'oxalate de calcium, où il est possible d'atteindre des températures et des pressions de vapeur d'eau suffisamment élevées, on ne le retrouve pas dans l'étude de l'hydratation de l'acide oxalique où pour des raisons de sublimation de l'acide oxalique on ne peut dépasser pour l'étude, une température égale à 60°C , au-delà de laquelle probablement cette région I aurait pu être détectée.

(3) Dans la région intermédiaire (région III) se vérifie la transformée

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k''t$$

traduisant l'avancée d'une interface dans le grain (Fig. 7b et 7c). Cette

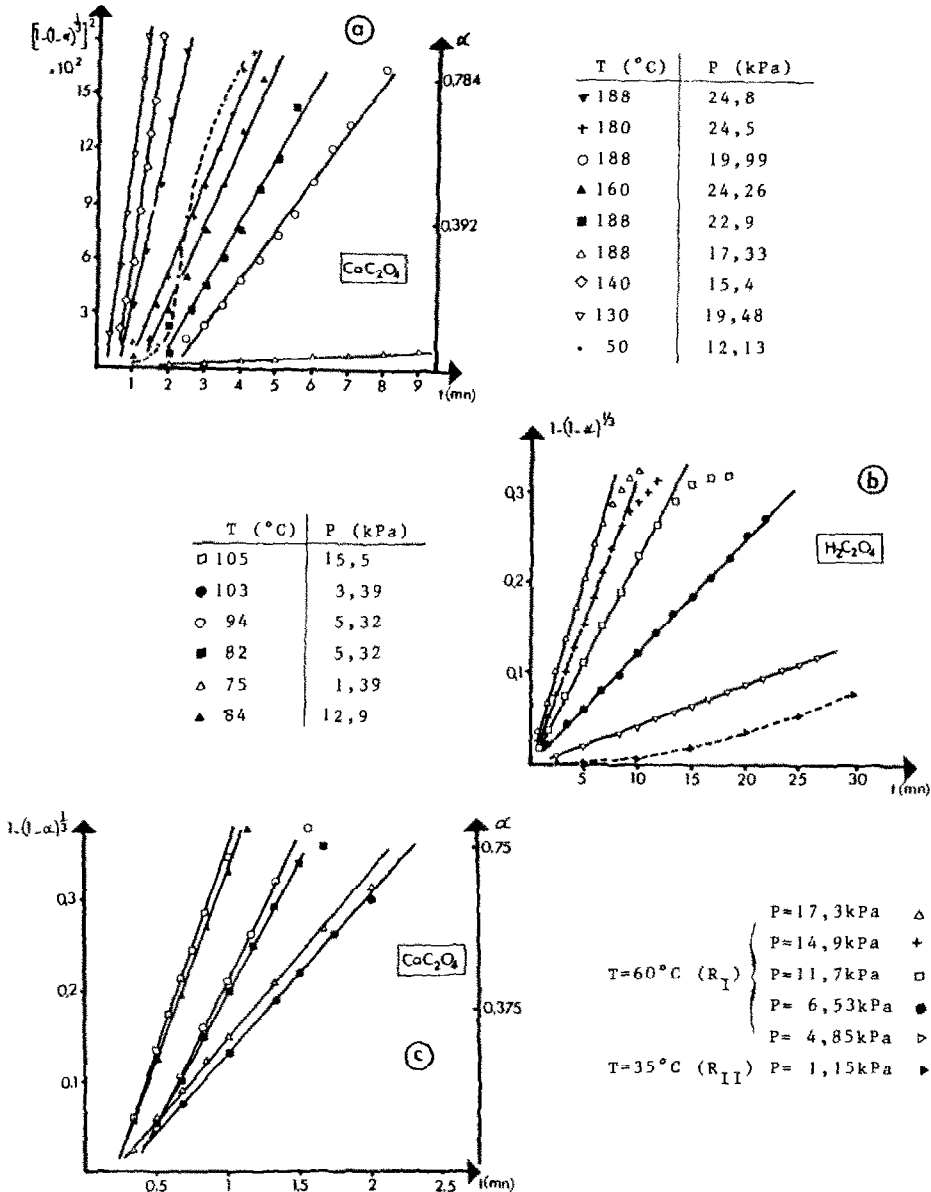


Fig. 7. (a) Transformée linéaire $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = k't$ selon Jander [8]; cas de l'hydratation de CaC_2O_4 dans la région I. Transformées linéaires $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k''t$: (b) cas de l'hydratation de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dans la région III, (c) cas de l'hydratation de CaC_2O_4 dans la région III.

région est bien mise en évidence dans les deux réactions d'hydratation que nous avons étudiées.

Il faut remarquer que ces transformées sont exclusives de chaque région, puisque des transformées calculées pour des expériences des régions différentes ne vérifient manifestement pas la linéarité.

Lois de pressions

Nous avons tracé plusieurs courbes isothermes $v(P)_T$ qui ont la forme caractéristique donnée dans les Figs. 3 et 4.

Nous avons cherché si des lois mathématiques pouvaient les caractériser. Dans un premier temps, nous avons recherché si la loi suivante

$$v = k(P - P_c)^n \quad (1)$$

(où k = la constante de vitesse $k = k_0 \exp(-E/RT)$, P = pression de vapeur d'eau, P_c = pression de vapeur d'eau à l'équilibre, n = est un coefficient réel) pouvait représenter convenablement ces variations. La linéarisation de (1) selon $\log v = f[\log(P - P_c)]$ pour chaque isotherme, représentée

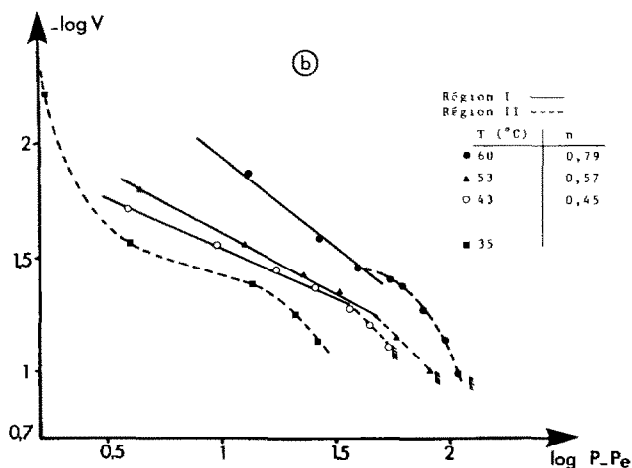
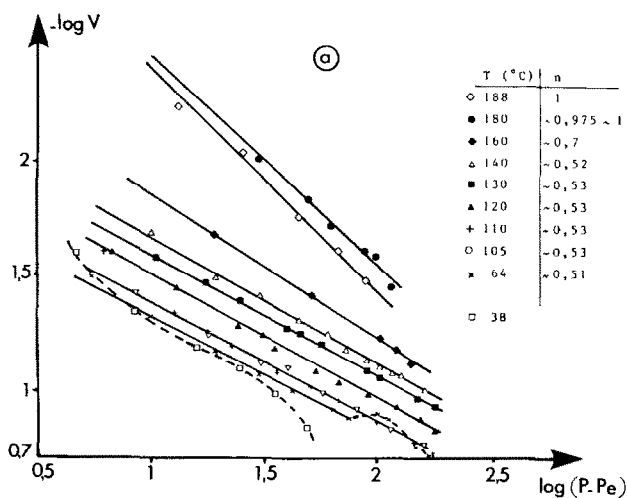


Fig. 8. Transformées linéaires $\log v = f(\log(P - P_c))$ de l'équation (1): (a) cas de CaC_2O_4 dans la région I et III, (b) cas de l'hydratation de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dans la région III.

par les Figs. 8a pour l'hydratation de CaC_2O_4 et 8b pour l'hydratation de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, est satisfaisante et permet de déterminer au dessus de laquelle la température inférieure limite cette loi est vérifiée. Il faut remarquer que cette transformée linéaire n'est pas satisfaisante pour tout le domaine d'écart à l'équilibre. En effet, dans la partie qui correspond à la remontée sur la courbe $v(P)_T$ de la vitesse d'hydratation jusqu'à la pression saturante, les courbes transformées ne suivent plus la loi (1). Ceci se remarque sur l'isotherme $T = 64^\circ\text{C}$ de la Fig. 8a et $T = 60$ ou 53°C sur la Fig. 8b.

Nous avons pour cette seconde partie testé une représentation $1/v = f(1/P)$, montrée sur les Figs. 9a pour l'oxalate de calcium et 9b pour l'acide oxalique.

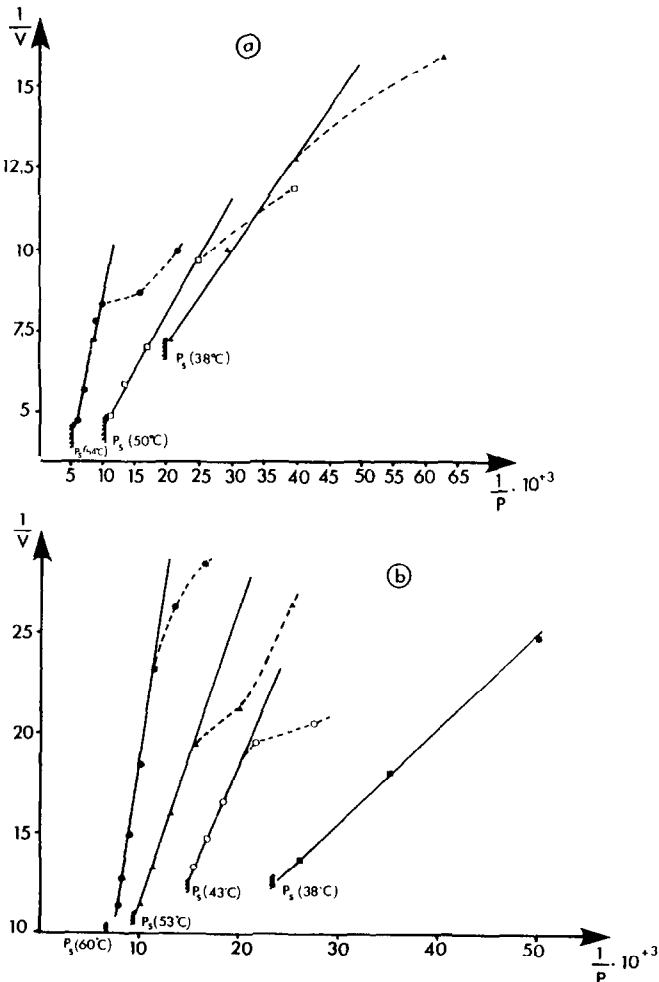


Fig. 9. Transformée linéaire $1/v = f(1/P)$ de l'équation (2): (a) cas de l'hydratation de CaC_2O_4 dans la région II, (b) cas de l'hydratation de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dans la région II.

Cette linéarisation est propre à la partie de courbe voisine de la pression saturante P_s , voisinage d'autant plus étroit que la température est élevée.

De nouveau, sur cette analyse de la forme des courbes $v(P)_T$, se différencient les caractéristiques des régions I, III et II.

Dans les régions I et III que nous avons définies précédemment à partir des propriétés des courbes d'avancement on vérifie des lois

$$v(P)_T = k(P - P_e)^n$$

où n croît et tend vers 1 lorsque la température s'élève. Cette expression définit dans ce domaine une dépendance de la vitesse d'hydratation avec l'écart à l'équilibre ($P - P_e$). Mais cette relation qui semble linéaire dans le domaine des hautes pressions et hautes températures, présente une puissance décroissante avec la température dans le domaine intermédiaire; nous n'avons pas à ce jour d'explication physique de cette loi.

Dans la région II, s'applique une loi $1/v = A/P + B$ soit encore

$$v = \frac{A'P}{1 + B'P} \quad (2)$$

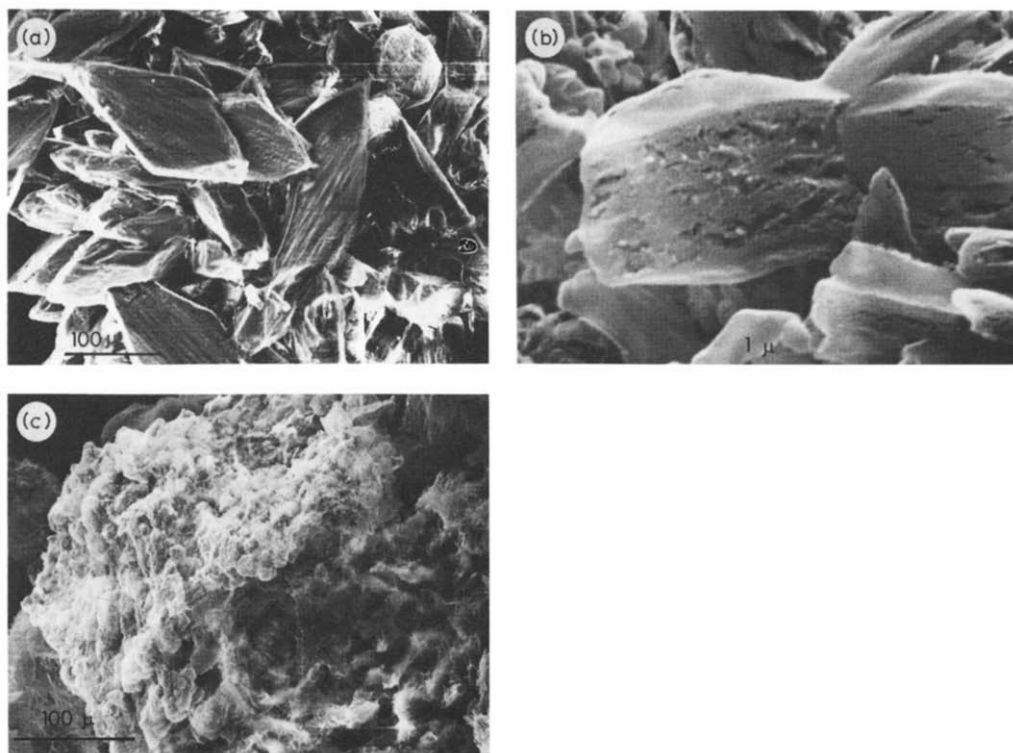


Fig. 10. Morphologie de cristallites d'acide oxalique après déshydratation et réhydratation à $T = 45^\circ\text{C}$: (a) déshydraté à $P = 0,6$ kPa, (b) réhydraté à $P = 2,33$ kPa, (c) réhydraté à $P = 9$ kPa.

Une telle relation trouve sa pleine application à basse pression près de la courbe de saturation.

Cette loi peut s'identifier avec celle obtenue dans le modèle de Langmuir [9] qui suppose que les phénomènes surfaciques de l'adsorption du gaz sont les phénomènes régulateurs de la cinétique.

Examen morphologique complémentaire

Si comme nous l'avons confirmé ci-dessus, deux régions bien différenciées se particularisent dans le comportement cinétique du solide, l'observation morphologique de la surface des grains de la poudre doit également montrer cette différence. La Fig. 10 permet de s'en convaincre. En effet, les surfaces des grains observées au microscope électronique à balayage sont montrées après hydratation sous trois pressions de vapeur d'eau à $T = 45^\circ\text{C}$.

La morphologie du grain hydraté sous 9 kPa, sur lequel se remarquent des petits grains superficiels arrondis, atteste une étape de recristallisation-dissolution; au contraire la vue de grains hydratés sous $P = 2,33$ kPa garde intact l'aspect de l'habitus des grains initiaux d'acide oxalique.

CONCLUSION

Un élément important qui ressort de cette étude est la cohérence de comportement de deux hydrates que nous avons étudiés. Ceci peut être schématisé sur la Fig. 11, qui place les trois régions caractéristiques de la cinétique d'hydratation dans le domaine de stabilité de la phase hydratée. Deux critères essentiels, décrits dans cet article et le précédent [1], ont été utilisés: la forme des courbes d'avancement et les parties des lois isothermes ou isobares de vitesses.

Ces trois régions, que nous avons déjà amplement décrites, peuvent se résumer par l'importance de:

(1) La localisation des phénomènes prépondérants: surfaciques dans la région II, importante à basse pression et basse température et sous l'attraction de l'équilibre hydrate/solution saturée, interface progressive dans la région III et volumique dans la région I, étendue à haute pression et haute température et sous l'attraction de l'équilibre anhydre/hydrate.

(2) La variation de la vitesse d'hydratation avec la pression et la température.

Selon l'hydrate étudié, l'extension de chaque région, ses limites en pression et température sont bien particularisées, mais l'allure générale semble être celle schématisée sur la Fig. 11. Ainsi on a bien constaté que la région I est pratiquement inaccessible dans l'hydratation de l'acide oxalique.

Il faudrait maintenant compléter ces mesures et l'analyse cinétique avec des mesures thermiques comme le montrent les articles [10,11], pour donner une meilleure approximation des lois proposées. Il faut également regarder

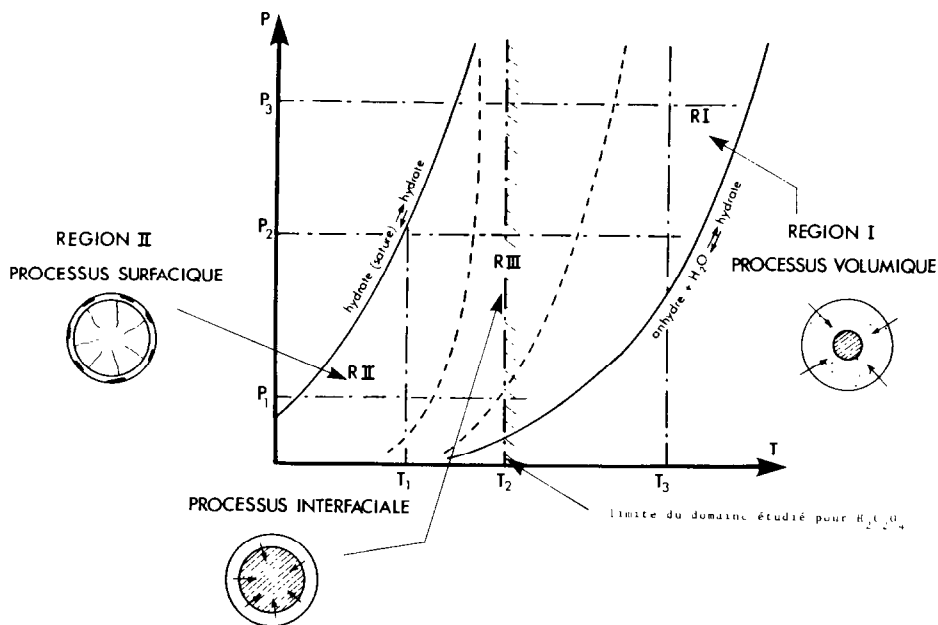


Fig. 11. Schéma d'illustration des phénomènes qui règlent la cinétique d'hydratation dans chaque région.

l'effet de la masse de l'échantillon sur la cinétique des transformations dans chacune des régions I, III et II définies ci-dessus. Ce facteur joue, en effet, un rôle important pouvant modifier radicalement le régime cinétique observé dans chaque région [12]. Tous ces facteurs ont une importance sur les étapes (déshydratation-rehydratation) du cyclage des hydrates utilisables dans les pompes à chaleur chimiques du fait de la grande masse utilisée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Ben Chanaa, M. Lallemand et G. Bertrand, *Thermochim. Acta*, 97 (1986) 385.
- 2 N. Gérard, *Bull. Soc. Chim., Fr.*, (1968) 4367.
- 3 Y. Andersson, M. Azoulay et J. De Pablo, *Thermochim. Acta*, 70 (1983) 291.
- 4 M.A. Stanish et D.D. Perlmutter, *A.I.Ch.E. J.*, 30 (1984) 557.
- 5 J.H. Sharp, G.W. Brindley et B.N. Narahari Achar, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49 (1966) 379.
- 6 B. Delmon, *Introduction à la Cinétique Hétérogène*, Technip, Paris, 1969.
- 7 C.B. Matthew, M.C. Snelling et A.N. Strachan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 81 (1985) 1761.
- 8 W. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 163 (1927) 1.
- 9 D.O. Hayward et B.M. Trapnell, *Chemisorption*, Butterworths, London, 1964.
- 10 G. Bertrand, M. Lallemand, A. Mokhlisse et G. Wattle, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36 (1974) 1303; 40 (1978) 819
- 11 A. Mokhlisse, G. Bertrand, M. Lallemand et N. Roudergues, dans W. Hemminger (Ed.), *Thermal Analysis*, Vol. 1, ICTA, Bayreuth, 1980, Birkhaeuser Verlag, Basel, 1980, p. 181.
- 12 M. Ben Chanaa, M. Lallemand et G. Bertrand, *Ph.D. Dissertation*, Dijon, 1986.