

CONTRIBUTION À LA CONNAISSANCE DE LA STRUCTURE DES SOLUTIONS (SYSTÈMES TERNAIRES HALOGÉNURE ALCALIN-EAU-ACIDE HALOGÉNÉ CORRESPONDANT)

ROGER D. JOLY ET GUY PERACHON

Laboratoire de Physico-chimie Minérale associé au CNRS no 116, INSA, 20, Avenue Albert-Einstein B 401, 69621 Villeurbanne Cedex (France)

(Reçu le 11 février 1977)

ABSTRACT

The dissolution heats and apparent molal volumes of alkali halogenides in the aqueous solution of the corresponding halogenated acid have been measured. This calorimetry contribution to the study of the considered solutions structure confirms Samoilov's hypothesis and a more general interpretation is given.

RÉSUMÉ

Les enthalpies de dissolution et les volumes molaires apparents des halogénures alcalins dans les solutions aqueuses de l'acide halogéné correspondant ont été mesurées. Cette contribution de la calorimétrie à l'étude de la structure des solutions envisagées confirme les hypothèses de Samoilov et une interprétation plus générale est donnée.

1 INTRODUCTION

L'étude en solution des systèmes $\text{MX}/\text{H}_2\text{O}/\text{HX}$ où M est un alcalin et X un halogène, a été abordée par de nombreux chercheurs. Les travaux les plus marquants ont été ceux de Harned et Owen¹ par mesure de f.e.m. de piles. Peu de mesures calorimétriques ont été effectuées: citons parmi les plus intéressantes celles de Samoilov². Une étude bibliographique complète³ montre que ces systèmes ont été étudiés à faible concentration en acide halogéné et en halogénure correspondant. Nous avons envisagé les systèmes $\text{MX}/\text{H}_2\text{O}/\text{HX}$ dans le domaine de concentration le plus étendu possible en sel et en acide. Nous avons procédé à des dissolutions d'halogénures alcalins dans l'acide halogéné correspondant, la concentration en acide variant: pour l'acide chlorhydrique, de 0 à 12 N; pour l'acide bromhydrique, de 0 à 9 N; pour l'acide iodhydrique, de 0 à 8 N.

La concentration en sel après dissolution est proche de la dilution infinie. Les enthalpies de dissolution correspondantes ont été mesurées; ces déterminations furent complétées par des mesures d'enthalpies de dilution de solutions concentrées en sel

(MX). Il a été ainsi possible d'atteindre les énergies de dissolution dans un domaine très étendu de concentration en sel (de la dilution infinie à la saturation).

Enfin, la détermination des volumes molaires apparents en fonction de la concentration en halogénure a permis d'apporter un complément d'information aux mesures calorimétriques.

II TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

(1) Calorimétrie

Les calorimètres LKB 8700 équipés d'une cellule de 100 cm³ pour les mesures d'enthalpie de dissolution et LKB 10700 pour les mesures d'enthalpie de dilution ont été utilisés.

La technique expérimentale, les méthodes de calcul et les différentes corrections à effectuer ont été décrites précédemment³⁻⁹.

(2) Volumes molaires apparents

Ces quantités sont obtenues à partir de mesures de densité. Deux techniques ont permis d'atteindre la différence de masse volumique entre le solvant (eau + acide) et la solution contenant l'halogénure alcalin.

Cas des solutions concentrées. La méthode de Stabiner et al.¹⁰ consistant à mesurer le changement de la fréquence propre de vibration d'un tube de verre en fonction de la densité du liquide qu'il contient, a été utilisée.

Cas des solutions diluées. Une méthode comparable à celle développée par Rabardel et al.¹¹, reposant sur la mesure de la différence de poussée d'Archimède sur un corps immergé dans le solvant puis dans la solution, a été utilisée.

III RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

(1) Calorimétrie

Le Tableau 1 donne pour chaque système MX/H₂O/HX, les enthalpies de dissolution mesurées pour une concentration de sel et d'acide donnée, ainsi que les enthalpies de dissolution calculées pour une dilution infinie en sel. Ces dernières énergies ont été obtenues en supposant que l'enthalpie de dilution d'une solution MX/H₂O/HX est identique à celle correspondant à la dilution d'une solution du type MX/H₂O lorsqu'on approche de la dilution infinie. Les mesures au calorimètre de dilution ont confirmé cette hypothèse.

Les résultats obtenus sont portés sur les Figs. 1 et 2. Notons que les valeurs obtenues pour les expériences réalisées dans le milieu HCl 1,89 N sont en accord avec celles proposées par Samoilov².

Les Tableaux 2, 3 et 4 donnent les valeurs des enthalpies de dissolution calculées à partir des enthalpies de dilution.

TABLEAU 1

ENTHALPIE DE DISSOLUTION ΔH_{298}°

Systeme	Conc. (MX) (mol l ⁻¹) 10 ²	Dissolution (cal mol ⁻¹ de sel) (val. exp.)	Dilution infinie (cal mol ⁻¹ de sel) (val. calc.)
LiCl/H ₂ O		- 8511 ± 91	- 8580
LiCl/HCl	1,89 N	- 7667 ± 40	- 7750
LiCl/HCl	6,18 N	- 5420 ± 70	- 5500
LiCl/HCl	12,1 N	- 1259 ± 40	- 1340
NaCl/H ₂ O		+ 973 ± 26	+ 900
NaCl/HCl	1,89 N	+ 1409 ± 4	+ 1340
NaCl/HCl	6,23 N	+ 2654 ± 25	+ 2585
NaCl/HCl	7,30 N	+ 2965 ± 21	+ 2945
NaCl/HCl	12,0 N	+ 7000 ± 800	+ 7000
KCl/H ₂ O		+ 4194 ± 7	+ 4110
KCl/HCl	1,89 N	+ 4281 ± 6	+ 4220
KCl/HCl	6,56 N	+ 4286 ± 12	+ 4225
KCl/HCl	8,67 N	+ 4009 ± 36	+ 3940
KCl/HCl	11,8 N	+ 2996 ± 87	+ 2960
LiBr/H ₂ O		-11487 ± 57	-11570
LiBr/HBr	4,54 N	- 9334 ± 53	- 9395
LiBr/HBr	8,94 N	- 6313 ± 43	- 6370
NaBr/H ₂ O		- 109,2 ± 2,2	- 168
NaBr/HBr	4,47 N	+ 596,3 ± 5,8	+ 540
NaBr/HBr	8,99 N	+ 2603 ± 12	+ 2540
KBr/H ₂ O		+ 4730 ± 21	+ 4680
KBr/HBr	1,33 N	+ 4674 ± 30	+ 4625
KBr/HBr	4,48 N	+ 4312 ± 22	+ 4260
KBr/HBr	9,10 N	+ 3777 ± 54	+ 3730
LiI/H ₂ O		-14756 ± 20	-14800
LiI/HI	3,8 N	-13247 ± 90	-13290
LiI/HI	7,6 N	-10348 ± 20	-10390
NaI/H ₂ O		- 1740 ± 10	- 1800
NaI/HI	3,8 N	- 1539 ± 5	- 1600
NaI/HI	7,6 N	+ 381 ± 6	+ 320
KI/H ₂ O		+ 4869 ± 5	+ 4920
KI/HI	3,8 N	+ 4013 ± 5	+ 4065
KI/HI	7,6 N	+ 3476 ± 28	+ 3530

D'après ces résultats, apparaissent pour un solvant donné (HX/H₂O) des variations de l'enthalpie de dissolution des sels de lithium en fonction de la concentration en HX assez importantes.

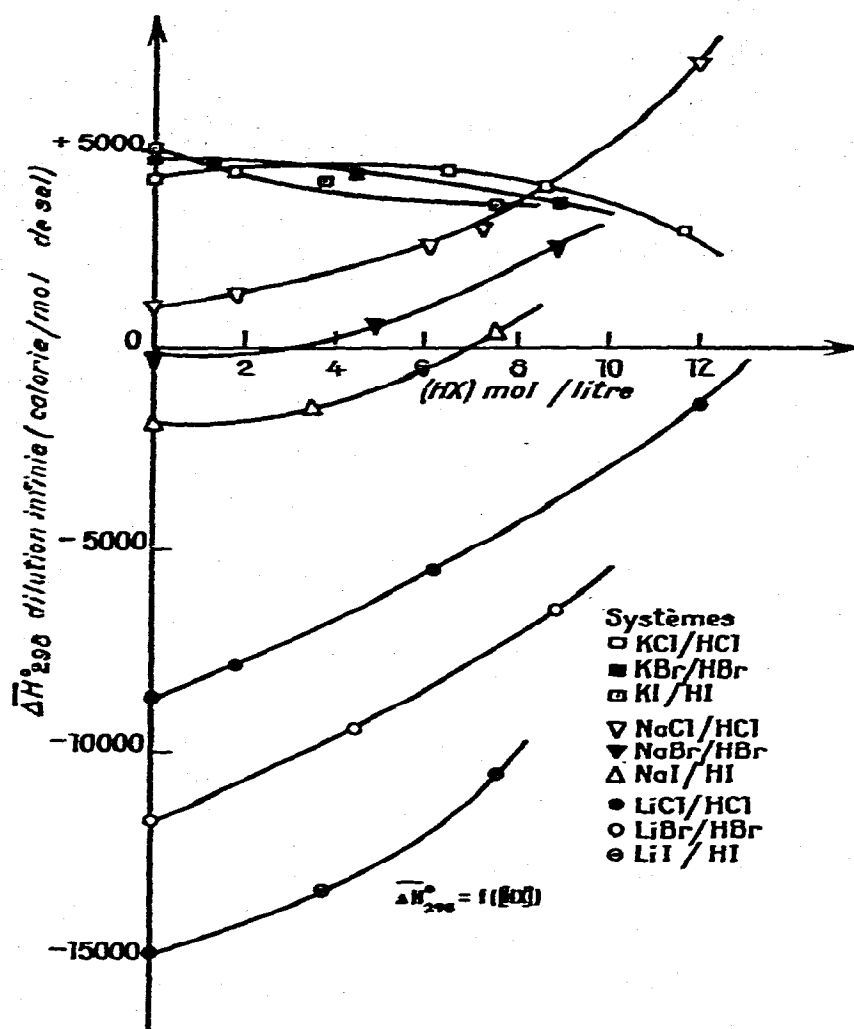


Fig. 1. Variation de l'enthalpie de dissolution à 298 K et à dilution infinie des halogénures alcalins dans une solution d'acide halogéné correspondant. Etude de la variation d'enthalpie en fonction de la concentration en acide.

(2) Volumes d'excès

Les Tableaux 5, 6 et 7 donnent les variations des volumes molaires apparents Φ_v des halogénures de lithium pour les systèmes $\text{LiX}/\text{H}_2\text{O}/\text{HX}$ (ces systèmes sont les plus intéressants car ils permettent l'étude du plus grand domaine de concentration).

Le Tableau 8 donne les variations de volume molaire apparent à dilution infinie Φ_v° des sels MX pour tous les systèmes $\text{MX}/\text{H}_2\text{O}/\text{HX}$ en fonction de la concentration en acide.

L'ensemble des résultats est reporté sur les Figs 3 à 6.

Le sens de variation des volumes molaires apparents Φ_v dépend de la concentration en acide. Par contre, les volumes molaires apparents à dilution infinie augmentent toujours avec cette concentration.

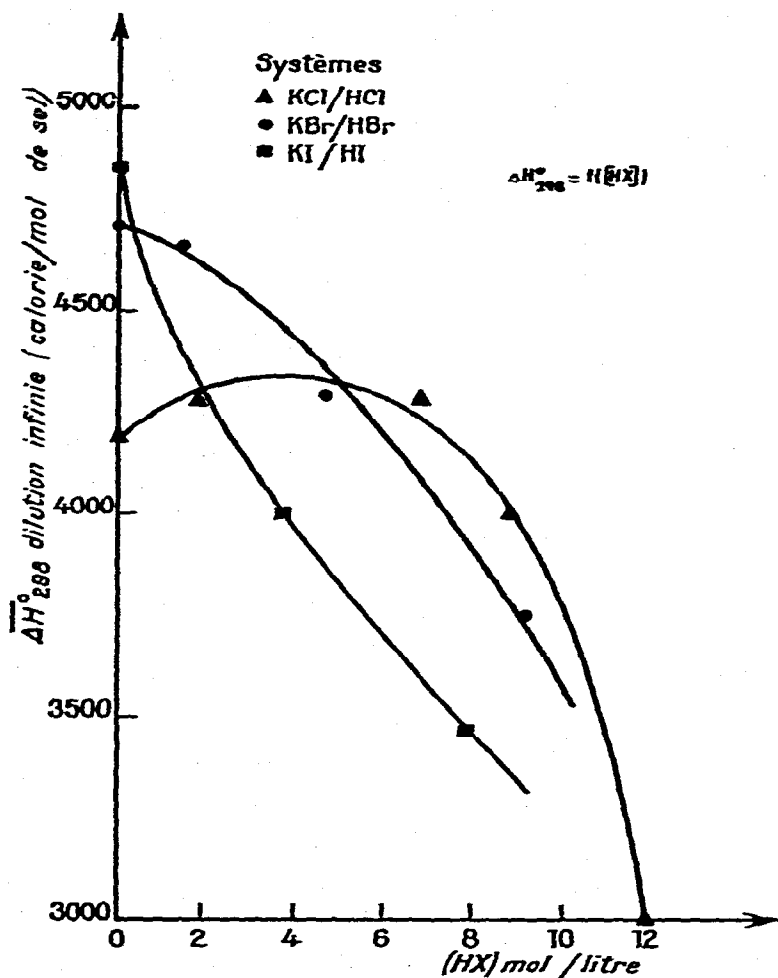


Fig. 2. Cas particuliers des halogénures de potassium.
Variation de l'enthalpie de dissolution à 298 K et à dilution infinie des halogénures de potassium dans une solution d'acide halogéné correspondant. Etude en fonctions de la concentration en acide.

TABLEAU 2
SYSTÈME LiCl/HCl/H₂O

Conc. (LiCl) (mol l ⁻¹)	ΔH_{diss}° (LiCl dans H ₂ O, 298K) (cal mol ⁻¹)*	ΔH_{diss}° (LiCl dans HCl 6N, 298K) (cal mol ⁻¹)	ΔH_{diss}° (LiCl dans HCl 8N, 298K) (cal mol ⁻¹)
4	-7899	-4662	-3560
3	-7996	-4782	-3745
2	-8129	-4947	-3885
1	-8296	-5162	-4103
0,5	-8389	-5272	-4185
0,1	-8484	-5372	-4265
0,05	-8511	-5400	-4290
0,01	-8584	-5462	-4340
0,001	-8664	-5542	-4400

* Dans la suite de ce mémoire, on prendra: 1 cal = 4,184 J.

TABLEAU 3

SYSTÈME LiBr/HBr/H₂O

Conc. (LiBr) (mol l ⁻¹)	ΔH_{diss}° (LiBr dans H ₂ O, 298K) (cal mol ⁻¹)	ΔH_{diss}° (LiBr dans HBr 4,5N, 298K) (cal mol ⁻¹)	ΔH_{diss}° (LiBr dans HBr 9N, 298K) (cal mol ⁻¹)
2	-11067	-8919	-5588
1	-11219	-9074	-5823
0,5	-11319	-9177	-6006
0,1	-11434	-9294	-6211
0,05	-11459	-9319	-6263
0,025	-11487	-9334	-6313
0,01	-11512	-9341	-6338
0,001	-11559	-9364	-6378

TABLEAU 4

SYSTÈME LiI/HI/H₂O

Conc. (LiI) (mol l ⁻¹)	ΔH_{diss}° (LiI dans H ₂ O, 298K) (cal mol ⁻¹)	ΔH_{diss}° (LiI dans HI 4N, 298K) (cal mol ⁻¹)	ΔH_{diss}° (LiI dans HI 8N, 298K) (cal mol ⁻¹)
1,6	-14444	-12969	-9734
1,0	-14514	-13040	-9859
0,5	-14594	-13119	-9997
0,1	-14694	-13214	-10224
0,05	-14725	-13229	-10284
0,02	-14756	-13247	-10348
0,01	-14767	-13249	-10357
0,001	-14809	-13249	-10397

TABLEAU 5

VOLUME MOLAIRE APPARENT DE LiCl DANS LE SYSTÈME LiCl/H₂O/HCl

LiCl-H ₂ O		LiCl-HCl 1,89N		LiCl-HCl 6N		LiCl-HCl 12N	
LiCl (M l ⁻¹)	Φ_v (cm ³)	LiCl (M l ⁻¹)	Φ_v (cm ³)	LiCl (M l ⁻¹)	Φ_v (cm ³)	LiCl (M l ⁻¹)	Φ_v (cm ³)
6,6240	21,80	6,2182	21,22	6,2500	22,02	5,9300	29,74
3,6962	19,78	2,3695	20,70	3,0275	22,61	2,9967	28,62
2,6257	19,32	1,3342	20,18	1,2110	22,75	1,1987	29,01
1,4585	18,83	0,5342	20,15	0,4844	22,55	0,4795	30,74
1,2803	18,80						
0,5914	18,08						
0,2366	17,06						
Φ_v°	16,90		20,00		22,30		29,90

TABLEAU 6

VOLUME MOLAIRE APPARENT DE LiBr DANS LE SYSTÈME LiBr/H₂O/HBr

LiBr-H ₂ O		LiBr-HBr 4,48N		LiBr-HBr 9N	
LiBr (M l ⁻¹)	Φ _v (cm ³)	LiBr (M l ⁻¹)	Φ _v (cm ³)	LiBr (M l ⁻¹)	Φ _v (cm ³)
3,8018	26,16	2,0101	26,36	2,0539	29,3
2,1012	25,60	0,8040	25,81	1,4115	29,5
0,9744	25,25	0,3216	25,47	0,8216	29,7
0,0248	24,79	0,1286	24,31	0,3286	29,9
Φ _v ^o	24,70		25,3		30,4

TABLEAU 7

VOLUME MOLAIRE APPARENT DE LiI DANS LE SYSTÈME LiI/H₂O/HI

LiI-H ₂ O		LiI-HI 4N		LiI-HI 8,9N	
LiI (M l ⁻¹)	Φ _v (cm ³)	LiI (M l ⁻¹)	Φ _v (cm ³)	LiI (M l ⁻¹)	Φ _v (cm ³)
2,2660	38,14	1,6282	38,95	1,5717	39,9
0,9064	38,24	1,0541	38,80	0,6287	41,2
0,3626	37,91	0,6513	38,75	0,2515	42,2
0,1450	37,40	0,1095	38,69	0,1006	44,9
Φ _v ^o	36,80		38,60		43,2

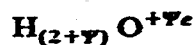
IV INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

(1) *Energie coulombienne*

Plusieurs auteurs et en particulier Akumov¹² ont interprété des variations de solubilité par un changement du nombre de molécules d'eau d'hydratation. L'enthalpie d'hydratation étant supérieure à $-10 \text{ kcal mol}^{-1}$ et la variation des énergies de dissolution en fonction de la concentration en acide pas très importante, l'interprétation donnée par Akumov semble difficilement admissible.

Nous considérerons deux types d'interaction: les répulsions M^+ —eau protoné et les attractions X^- —eau protonée.

Samoilov représente la molécule d'eau protonée comme suit:



ψ étant fonction de la concentration en acide halogéné.

$n_{(+)}$ et $n_{(-)}$ désignant les nombres moyens de molécules d'eau entourant respectivement le cation alcalin et l'anion halogénure

e , la charge de l'électron

ϵ_0 , la permittivité du vide

TABLEAU 8

VOLUMES MOLAIRES APPARENTS ET VOLUMES D'EXCÈS DES HALOGENURES ALCAINS À DILUTION INFINIE

	Φ_0^0 (cm^3)	\mathcal{P}^H (cm^3)	$\bar{\Phi}_0^0$ (cm^3)	\mathcal{P}^H (cm^3)	Φ_0^0 (cm^3)	\mathcal{P}^H (cm^3)
LiCl-H ₂ O	16,90	- 3,54	16,80	- 10,24	27,60	- 9,92
LiCl-HCl	20,00	+ 0,44	20,50	- 6,54	29,80	- 7,72
LiCl-HCl	22,30	+ 1,86				
LiCl-HCl	29,90	+ 9,46				
LiBr-H ₂ O	24,70	- 0,37	23,50	- 8,63	34,30	- 8,98
LiBr-HBr	25,30	+ 0,23	26,70	- 5,43	37,90	- 5,38
LiBr-HBr	30,40	+ 5,33	38,00	+ 5,87		
LiI-H ₂ O	36,80	+ 3,84	35,30	- 5,62	45,20	- 7,86
LiI-HI	38,60	+ 5,64	37,10	- 3,81	46,00	- 7,06
LiI-HI	43,20	+ 10,24	39,80	- 1,11	47,80	- 5,26

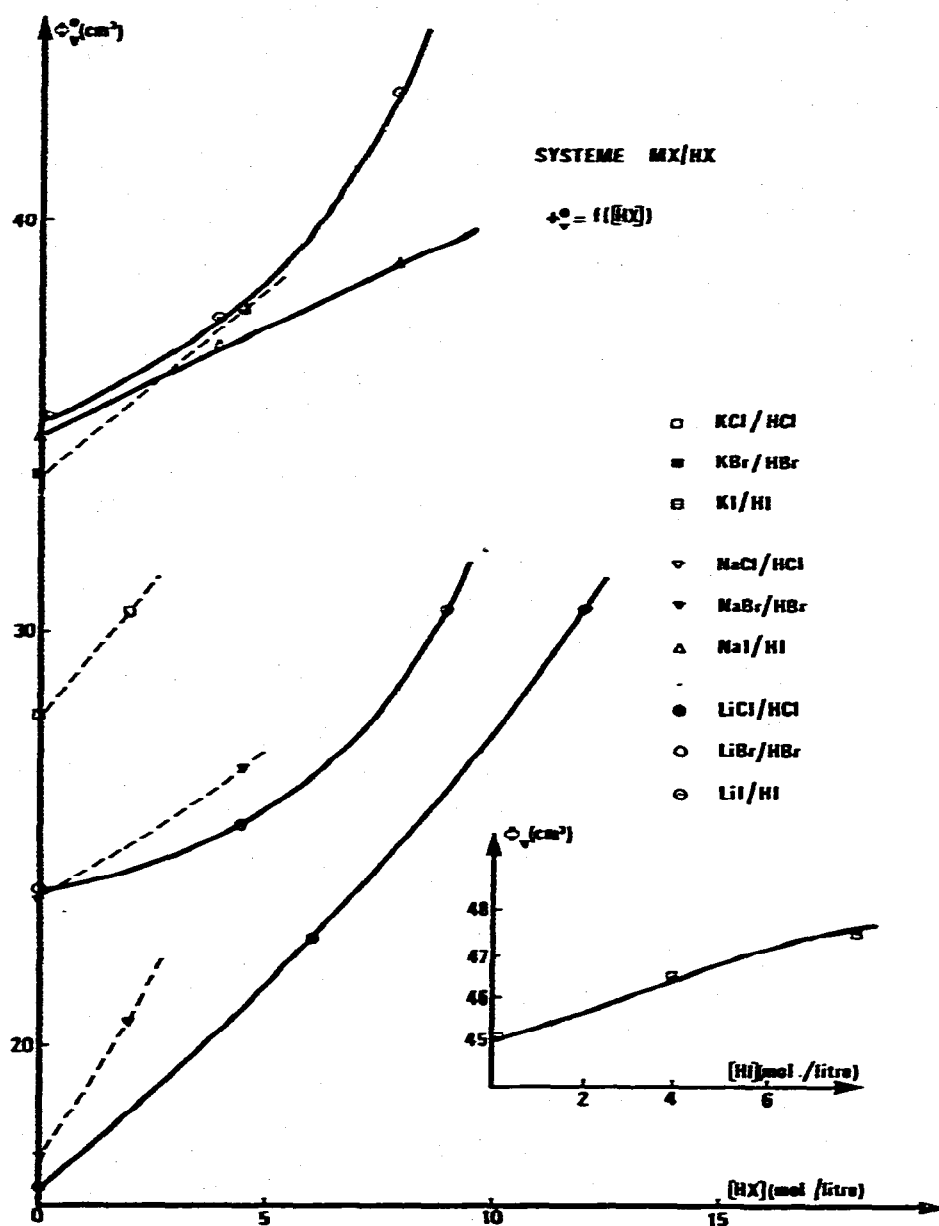


Fig. 3. Volume molaire apparent à dilution infinie des halogénures alcalins dans une solution d'acide halogéné correspondant. Etude de la variation du volume molaire apparent en fonction de la concentration en acide.

$R_{(+)}$ et $R_{(-)}$, les rayons moyens respectifs du cation et de l'anion

$$R_{(+)} = r_{(+)} + R_{(H_2O)}$$

$$R_{(-)} = r_{(-)} + R_{(H_2O)}$$

$r_{(+)}$ et $r_{(-)}$ sont les rayons ioniques dans le cristal, $R_{(H_2O)}$ étant le rayon de l'eau (glace)

$E_{(+)}$ et $E_{(-)}$ sont les énergies correspondant aux interactions coulombiennes M^+ -eau
 M^- -eau

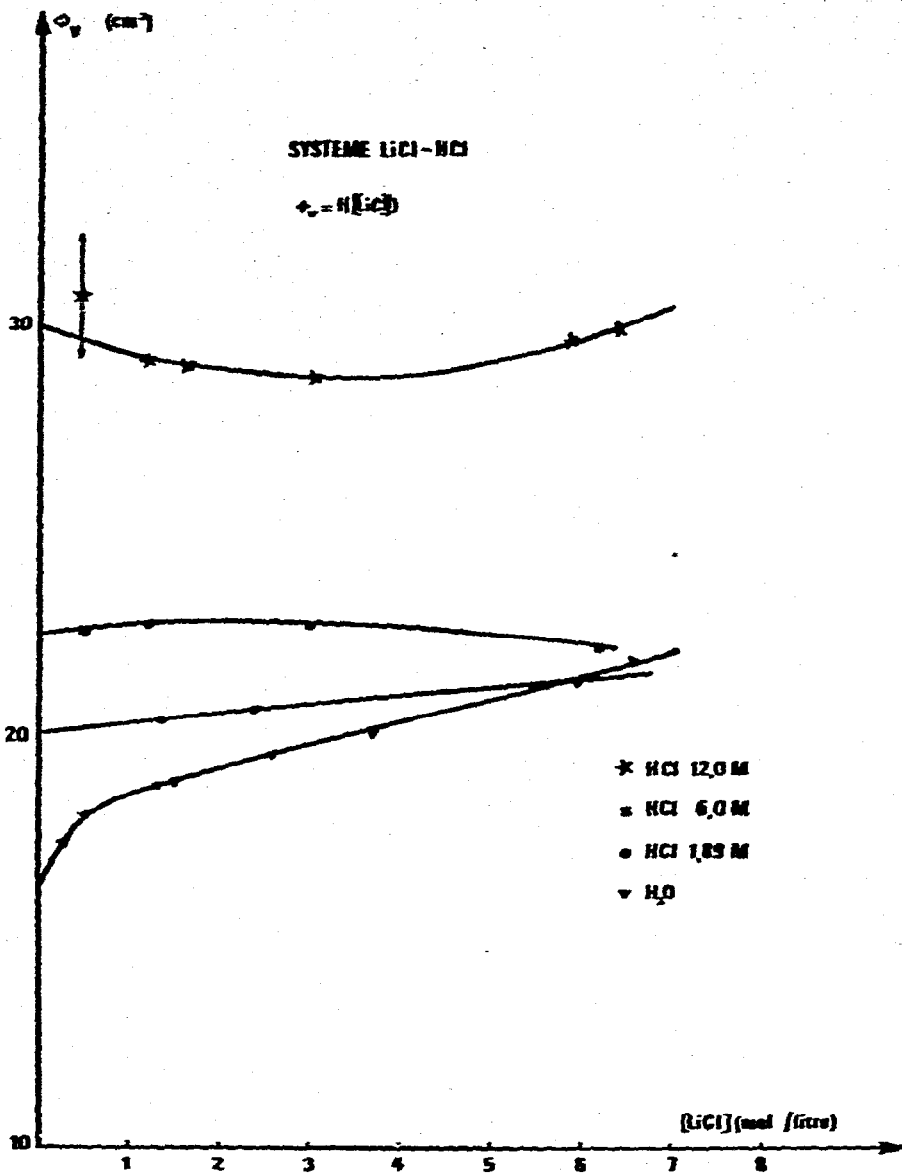


Fig. 4. Volume molaire apparent du chlorure de lithium dans des solutions d'acide chlorhydrique de concentrations différentes. Etude à 298 K en fonction de la concentration en chlorure de lithium pour une concentration donnée en acide chlorhydrique.

Il vient:

$$E_{(+)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{n_{(+)} e^2 \Psi}{R_{(+)}}$$

$$E_{(-)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{n_{(-)} e^2 \Psi}{R_{(-)}}$$

$E = E_{(+)} + E_{(-)}$ est alors l'énergie totale d'interaction. Exprimée en Joules, cette énergie s'écrit:

$$E = 2,304 \cdot 10^{-28} \left[\frac{n_{(+)} }{R_{(+)} } - \frac{n_{(-)} }{R_{(-)} } \right] \Psi(H^+)$$

Pour une mole de sel:

$$\bar{E} = N E$$

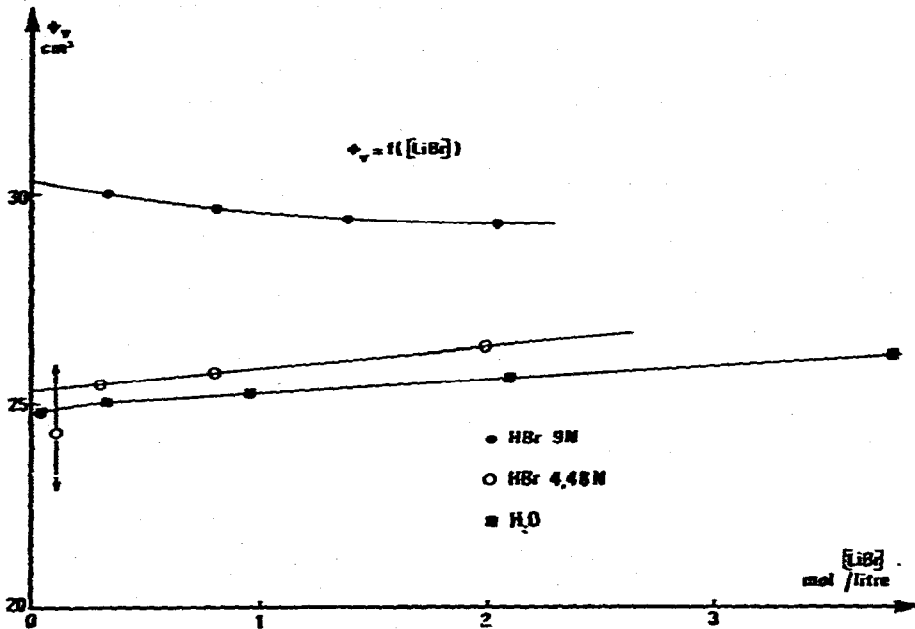


Fig. 5. Volume molaire apparent du bromure de lithium dans des solutions d'acide bromhydrique de concentrations différentes. Etude à 298 K en fonction de la concentration en bromure de lithium pour une concentration donnée en acide bromhydrique.

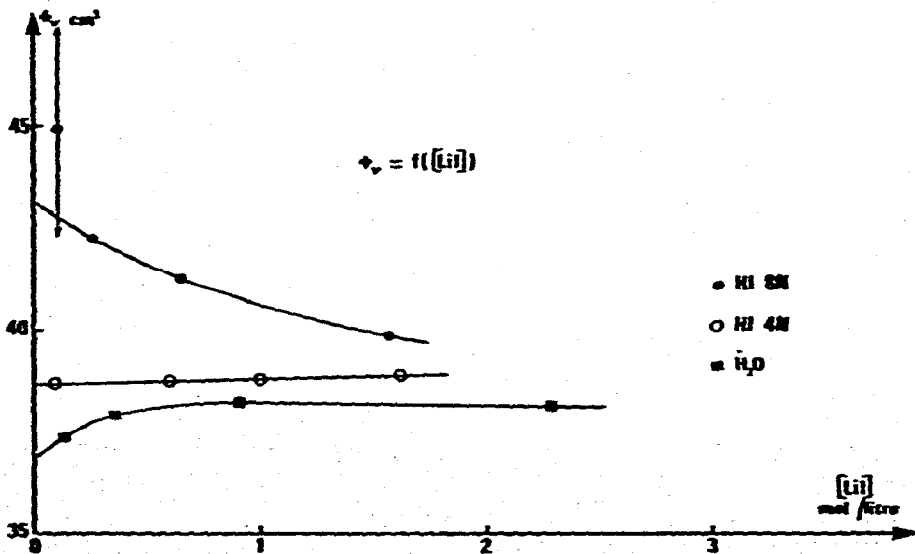


Fig. 6. Volume molaire apparent de l'iodure de lithium dans des solutions d'acide iodhydrique de concentrations différentes. Etude à 298 K en fonction de la concentration en iodure de lithium pour une concentration donnée en acide iodhydrique.

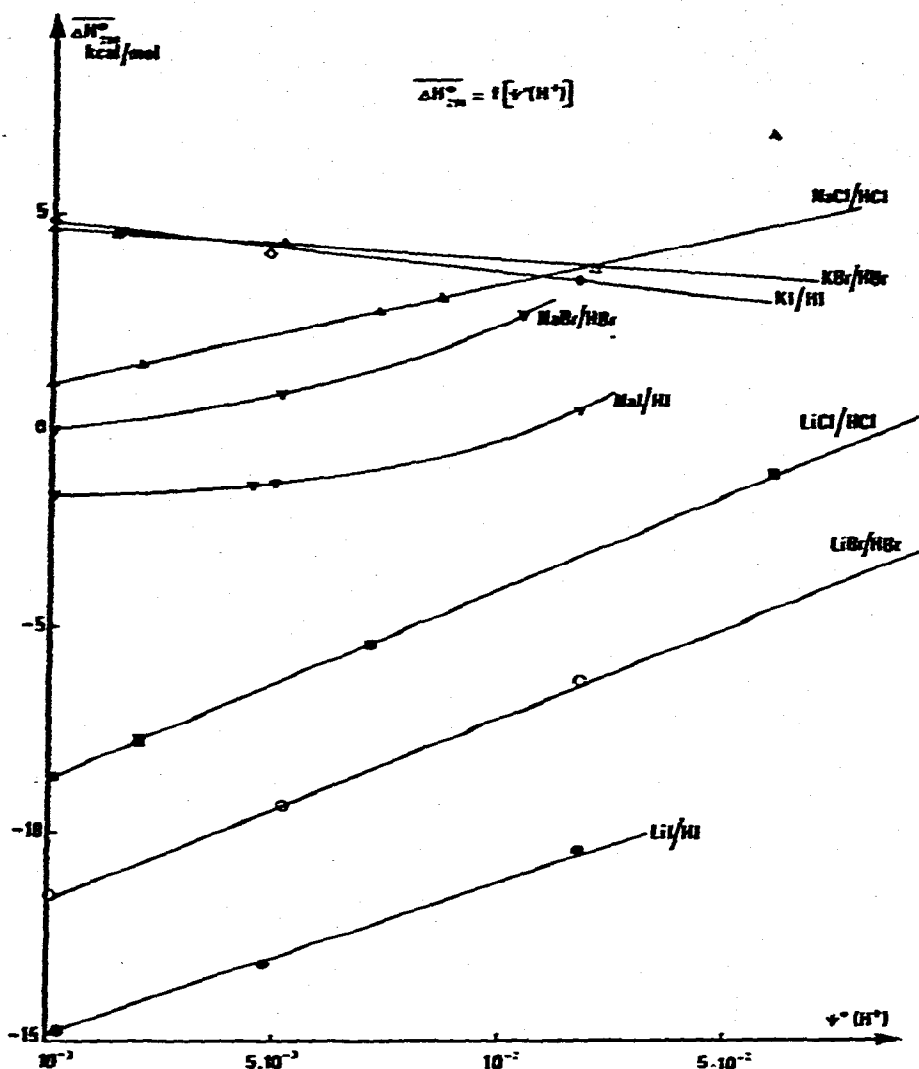


Fig. 7. Variation de l'enthalpie de dissolution à 298 K et à dilution infinie des halogénures alcalins dans une solution d'acide halogéné correspondant. Etude de la variation en fonction de la répartition des ions H^+ sur les molécules d'eau.

N étant le nombre d'Avogadro.

$$\bar{E} = 3,315 \cdot 10^5 \left[\frac{n_{(+)} }{R_{(+)} } - \frac{n_{(-)} }{R_{(-)} } \right] \Psi(H^+)$$

($R_{(+)}$ et $R_{(-)}$ sont exprimés en Ångström, et \bar{E} en calories).

L'enthalpie de dissolution $\overline{\Delta H_{diss}^{\circ}}$ (MX dans HX/ H_2O , 298K) de l'halogénure dans la solution acide est:

$$\overline{\Delta H_{diss}^{\circ}} (\text{MX dans HX}/H_2O, 298K) = \overline{\Delta H_{diss}^{\circ}} (\text{MX dans } H_2O, 298K) + \bar{E}$$

$\overline{\Delta H_{diss}^{\circ}}$ (MX dans H_2O , 298K) étant l'enthalpie de dissolution de l'halogénure dans l'eau.

Samoilov² considère $\psi(H^+)$ comme une fonction linéaire de la concentration en acide. Cette hypothèse de Samoilov n'est plus suffisante dans le domaine étendu de concentration dans lequel nous travaillons.

Considérons $\psi(H^+)$ comme le nombre de protons qu'il est possible de répartir par molécule d'eau. On montre que:

$$\psi(H^+) = \frac{18 m}{1000 + k m}$$

m désigne la concentration en acide (mol l^{-1})

k est caractéristique de l'acide considéré et calculable

$k = -21,50, -26,3, -39,5$ respectivement pour HCl, HBr, HI

Il vient:

$$\bar{E} = 5,97 \cdot 10^6 \frac{m}{1000 + k m} \left[\frac{n_{(+)}}{R_{(+)}} - \frac{n_{(-)}}{R_{(-)}} \right]$$

En étudiant le graphe de la fonction (Fig. 7):

$$\Delta H_{\text{diss}}^0 (\text{MX dans HX}/\text{H}_2\text{O}, 298\text{K}) = f \left(\frac{m}{1000 + k m} \right)$$

nous constatons une bonne linéarité pour tous les sels sauf dans le cas du chlorure de potassium.

(2) Influence du rayon des ions hydratés

L'énergie d'interaction coulombienne a été considérée comme le bilan d'une énergie d'attraction et de répulsion. La première apporte une contribution exothermique, la seconde, une contribution endothermique à l'effet thermique global observé. L'enthalpie de dissolution est donc fonction du rayon des ions.

Sous l'influence des champs créés par les protons, la couronne de l'ion hydraté va se déformer. Le volume de l'ensemble $M^+ H_{(2+\psi)} O^{+\psi e}$ va augmenter, celui de l'ensemble $X^- H_{(2+\psi)} O^{+\psi e}$ va diminuer. Nous avons par ailleurs observé que le volume molaire apparent du sel ne cesse d'augmenter avec la concentration en HX. L'augmentation de volume de la couronne de l'ion M^+ l'emporte sur la diminution du volume de celle de l'ion X^- . L'effet répulsif (endothermique) diminue plus vite que l'effet attractif (exothermique). Si au départ les tailles des ions sont très voisines (cas de K^+ et Cl^-), il peut arriver que ces deux effets se compensent. C'est en particulier ce qui est mis en évidence dans le cas du chlorure de potassium (Fig. 2).

Ce même processus explique la variation plus grande des enthalpies de dissolution quand augmente la concentration en sel.

(3) Calcul du nombre moyen d'hydratation des ions

Si nous nous reportons à la fonction:

$$\overline{\Delta H}_{\text{diss}}^0 (\text{MX dans HX}/\text{H}_2\text{O}, 298\text{K}) = 5,97 \cdot 10^6 \frac{m}{1000 + k m} \left[\frac{n_{(+)}}{R_{(+)}} - \frac{n_{(-)}}{R_{(-)}} \right]$$

nous pouvons calculer des valeurs de l'expression de

$$\left[\frac{n_{(+)} }{R_{(+)}} - \frac{n_{(-)}}{R_{(-)}} \right]$$

Dans tous les cas, ces valeurs restent voisines de 0. Nous pouvons donc considérer que pour cette série d'ions monovalents n/R est constant. Si on suppose que le proton peut au maximum être entouré de 4 molécules d'eau^{13, 14}, il devient possible de calculer un nombre d'hydratation moyen.

En prenant respectivement:

$$R_{(+)} = 0,3 \ 0,6 \ 0,96 \ 1,33 \text{ \AA} \text{ pour } H^+, Li^+, Na^+, K^+$$

et

$$R_{(-)} = 1,80 \ 1,96 \ 2,23 \text{ \AA} \text{ pour } Cl^-, Br^-, I^-$$

et 1,38 \AA pour R_{H_2O} , il vient:

$$n_{(+)} = 4,7 \ 5,5 \ 6,5 \text{ pour } Li^+, Na^+, K^+$$

$$n_{(-)} = 7,6 \ 8,0 \ 8,6 \text{ pour } Cl^-, Br^-, I^-$$

CONCLUSION

Notre étude confirme la validité des hypothèses de Samoilov qu'il convient de compléter afin de pouvoir interpréter nos résultats. Il suffit d'ajouter aux calculs de Samoilov, l'estimation de la probabilité de présence d'un proton sur une molécule d'eau pour pouvoir travailler sur un domaine de concentration beaucoup plus élevé en halogénure et en acide.

Afin de prévoir les variations dans le cas d'autres systèmes, il convient de considérer 3 paramètres importants:

(a) La charge des ions.

(b) La probabilité de présence d'un ion H^+ sur une molécule d'eau.

(c) Le rapport $R_{(+)} / R_{(-)}$, dont la valeur peut influencer sur la forme des variations de l'enthalpie de dissolution ΔH_{diss}^0 (MX dans HX/ H_2O , 298K) en fonction de la concentration en acide.

Les valeurs de $R_{(+)}$ et $R_{(-)}$, ne doivent bien sûr, pas être négligées puisqu'elles interviennent dans la possibilité qu'ont les ions de se déformer.

Ces considérations montrent la difficulté d'estimer les effets thermiques intervenant dans la constitution de systèmes différents de ceux que nous avons étudiés, mais elles permettent de prévoir les variations dans le comportement de ces systèmes.

Notre étude nous a permis également d'estimer le nombre de molécules d'hydratation des ions alcalins et halogénures.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. S. Harned et B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Rheinhold, New York, 1958.
- 2 O. Y. Samoilov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 81 (1951) 641.
- 3 R. D. Joly, *Thèse d'Etat*, Lyon, 1974, no d'ordre 263.
- 4 R. D. Joly, *Thèse 3ème cycle*, Lyon, 1971, no d'ordre 71.
- 5 S. Sunner et I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 13 (1968) 97.
- 6 I. Wadsö, *Sci. Tools*, 13 (1966), 33.
- 7 I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 927.
- 8 I. Wadsö et P. Monk, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 1842.
- 9 J. M. Sturtevant, dans Weissberger (Ed.), *Technique of Organic Chemistry*, Interscience, New York, 1959, Tome I, 1ère partie, ch. X.
- 10 H. Stabiner, H. Leopold et O. Krasky, *Monatsh. Chem.*, 98 (1967) 436.
- 11 L. Rabardel, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Brevet CNRS no 72-118*, (1966).
- 12 E. I. Akumov, *Zh. Fiz. Khim.*, 47 (1973) 2303.
- 13 A. Ackerman, *Discuss. Faraday Soc.*, 24 (1957) 180.
- 14 K. N. Bascombe et R. P. Bell, *Discuss. Faraday Soc.*, 24 (1957) 158.