

## ETUDE THERMOCHEMIQUE DE CARBOXYLATES DE CUIVRE SOLVATES PAR DES AMINES AROMATIQUES

M.A. BERNARD, A. BUSNOT, F. BUSNOT et J.F. LE QUERLER

*Laboratoire de Chimie Minérale et Bioinorganique, U.E.R. de Sciences, Université de Caen, 14032 Caen Cedex (France)*

(Reçu le 25 septembre 1984)

### ABSTRACT

Some copper (II) formate, acetate and propionate complexes with dimethyl pyridine, commonly named lutidine (2,4-lutidine, 2,6-lutidine, 3,4-lutidine and 3,5-lutidine) have been prepared, analysed and characterized. Studies by thermogravimetry and differential thermal analysis have been investigated. A thermochemical survey on these compounds has been performed.

### RESUME

Des complexes des formiate, acétate et propionate de cuivre avec des diméthyl pyridines appelées communément lutidines (lutidine 2,4; lutidine 2,6; lutidine 3,4; lutidine 3,5) ont été préparés, analysés et étudiés. Des études par TG et ATD ont été entreprises. Enfin, une étude thermochimique sur ces composés a été réalisée.

### INTRODUCTION

Ce travail se rattache à une étude générale effectuée par différentes méthodes physicochimiques (étude des spectres RPE [1]; détermination de structures [2–5]; étude de la stabilité thermique, détermination des fonctions thermodynamiques) sur des formiates, acétates et propionates de cuivre II solvatés par différentes amines aromatiques.

Ces amines sont en l'occurrence les diméthyl pyridines appelées communément lutidines (lutidines 2,4; 2,6; 3,4 et 3,5). Cet article fait suite à un mémoire antérieur concernant ces mêmes carboxylates de cuivre solvatés par la pyridine et par les pyridines monométhylées ( $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$  picoline) [6], l'idée directrice étant de mettre en évidence les modifications de comportement de complexes ne différant que par l'isomérisation des ligands.

## PREPARATIONS

Divers modes d'obtention peuvent être utilisés pour obtenir les différents complexes:

(1) soit par action de l'acide carboxylique sur le carbonate de cuivre II dissous dans l'amine en chauffant à reflux une heure ou plus. Après filtration à chaud, la solution est mise à cristalliser à l'air;

(2) soit par dissolution (333–343 K) dans un excès d'amine du carboxylate de cuivre anhydre ou hydraté.

La préparation la plus satisfaisante, notamment en vue de l'obtention ultérieure de monocristaux, est une synthèse des deux méthodes précédentes. Elle consiste à chauffer à reflux pendant deux à trois heures le carboxylate de cuivre (formiate tétrahydraté, acétate monohydraté ou propionate anhydre) dans une solution d'éthanol ou de propanol ou d'un mélange de ces deux alcools avec un excès d'amine. Après filtration, la solution est concentrée si cela est nécessaire et mise à cristalliser à l'air. Au bout d'un temps variable (de quelques heures à quelques jours), les complexes apparaissent.

Ces différentes méthodes nous ont permis de préparer les composés suivants (Tableau 1):

Pour les trois carboxylates étudiés:

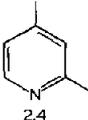
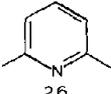
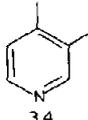
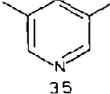
(1) avec la lutidine 2,6 nous avons obtenu des complexes de couleur violette et de formule  $\text{Cu}(\text{R-COO})_2(\text{lutidine } 2,6)_2$ ;

(2) avec la lutidine 3,4, des complexes de couleur bleue à bleu profond et de formule  $\text{Cu}(\text{R-COO})_2(\text{lutidine } 3,4)_2 \text{H}_2\text{O}$  ont été préparés;

(3) avec la lutidine 3,5, nous avons mis en évidence des composés de couleur bleue  $\text{Cu}(\text{R-COO})_2(\text{lutidine } 3,5)_2 \text{H}_2\text{O}$ .

TABLEAU 1

Formules des différents complexes obtenus

	Ligands					
	 2,4	 2,6	 3,4	 3,5	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ formiate	2	2	2	1	2	1
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ acétate	1	2	2	1	2	1
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$ propionate	1	2	2	1	2	1

Un gros excès d'amine est nécessaire pour l'obtention de ces composés avec l'acétate et surtout avec le propionate. Sans cet excès important d'amine un mélange de cristaux bleus et verts est obtenu, les cristaux de couleur verte correspondant au sel monosolvaté.

Avec la lutidine 2,4 une poudre violette est obtenu avec le formiate. Ce composé correspond à la formule  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{lutidine } 2,4)_2$ . Au contraire, acétate et propionate donnent un composé de couleur verte répondant à la formule  $\text{Cu}(\text{R-COO})_2(\text{lutidine } 2,4)$ .

Certains de ces composés ont été obtenus sous forme cristalline et un certain nombre de données cristallographiques ont pu être déterminées. C'est le cas pour les composés suivants:

$\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{lutidine } 2,6)_2$	aiguilles violettes [2]
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{lutidine } 2,6)_2$	plaquettes bleues [3]
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{lutidine } 3,4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	plaquettes bleues [4]
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{lutidine } 3,4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	aiguilles bleues [4]
$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{lutidine } 3,5)]_2$	plaquettes vertes [5]

## ANALYSES

Les différents éléments ont été dosés par les méthodes classiques: le cuivre par l'EDTA avec la murexide comme indicateur, l'hydrogène et l'azote par le service de microanalyse du CNRS de Caen.

Dans certains cas, nous avons effectué un dosage en milieu non aqueux qui nous a permis de doser à la fois l'amine et l'ion carboxylate. Le dosage se fait par potentiométrie dans un solvant "acide" (l'anhydride acétique) afin d'exalter les forces intrinsèques des deux bases. L'agent titrant est l'acide perchlorique. Les diagrammes obtenus présentent deux points d'inflexion: le premier correspond à la neutralisation de l'amine, et le second à la neutralisation de l'ion carboxylate.

## STABILITE THERMIQUE

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'air dans une thermobalance Adamel Chevenard à température linéairement ascendante avec une vitesse de chauffage de  $5 \text{ K min}^{-1}$ , les échantillons étant compris entre 0,13 et 0,25 g. Les analyses thermiques différentielles ont été réalisées dans un microanalyseur Setaram et dans un analyseur enthalpique différentiel (DSC 1B Perkin-Elmer).

## Formiates de cuivre

Les courbes TG (Fig. 1) des formiates de cuivre solvatés par deux molécules d'amine (lutidine 2,4 et 2,6) montrent un début de décomposition vers 355 K qui se poursuit rapidement jusqu'à 420 K environ, terme de la décomposition. Sur la courbe 1a concernant le complexe formé avec la lutidine 2,4, un point d'inflexion apparaît vers 380 K et correspond au départ d'une molécule d'amine. Ensuite, on enregistre le départ de la seconde molécule d'amine et la décomposition simultanée en oxyde.

La courbe 1b concernant le complexe  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{lutidine } 2,6)_2$  à la même allure que la courbe précédente. Le point d'inflexion rencontré sur la courbe 1a est ici plus marqué et décalé par rapport à la courbe concernant le composé précédent. Il correspond à la perte de 1,33 mole d'amine approximativement.

Pour les complexes  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{Am})_2\text{H}_2\text{O}$  avec la lutidine 3,4 ou la lutidine 3,5, les courbes TG (1c et 1d) ne présentent aucun accident particulier. La décomposition se poursuit régulièrement de 330–340 K jusqu'à 410–430 K.

Les courbes d'ATD confirment ces décompositions. Pour les complexes avec la lutidine 2,4 et la lutidine 2,6 un pic endothermique (plus arrondi dans le cas de la lutidine 2,6) traduit le départ de la première molécule d'amine. A partir de 400 K, un pic fortement exothermique et de forme variable traduit le départ de la dernière molécule de ligand et la décomposition en formiate. Les courbes d'ATD concernant les deux solvates avec la lutidine 3,4 et la lutidine 3,5 présentent la même allure. Un pic endothermique avec un

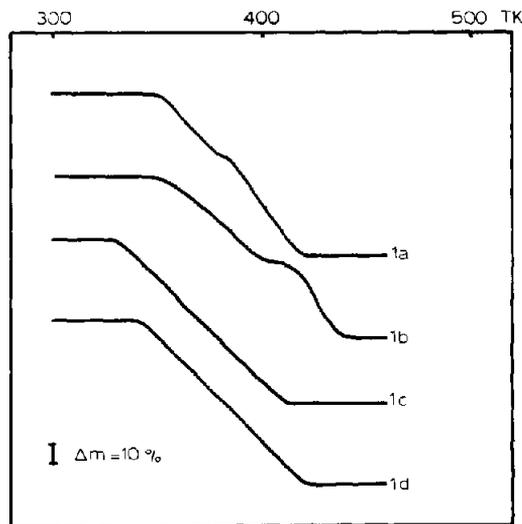
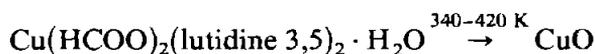
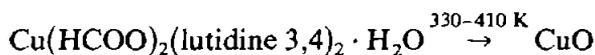
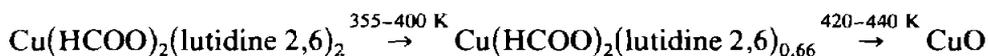
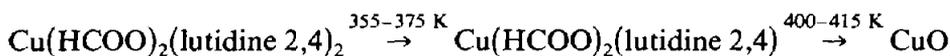


Fig. 1. Courbes de TG à l'air: (a)  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{lutidine } 2,4)_2$ ; (b)  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{lutidine } 2,6)_2$ ; (c)  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{lutidine } 3,4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; (d)  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{lutidine } 3,5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

épaulement vers 390 K met en évidence le départ d'une molécule d'amine et de la molécule d'eau. Ensuite, les courbes ont le même aspect que lors de la décomposition des formiates avec les lutidines 2,4 ou 2,6.

On peut résumer ces décompositions par le schéma suivant:



### Acétates de cuivre

Les décompositions peuvent être résumées par les Figs. 2 et 3 et les schémas suivants:

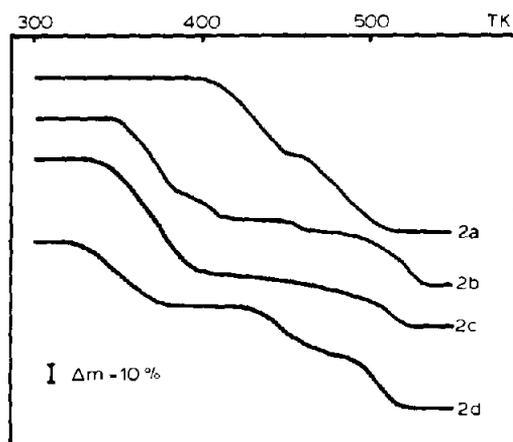
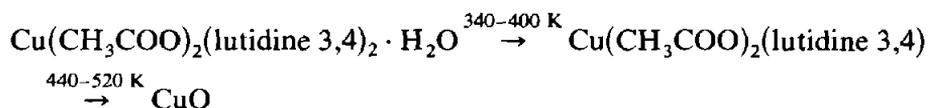
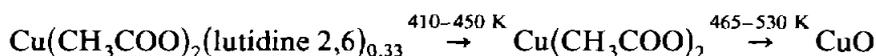
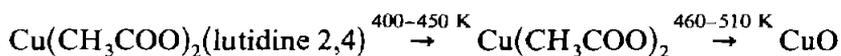


Fig. 2. Courbes de TG à l'air: (a)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{lutidine } 2,4)$ ; (b)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{lutidine } 2,6)_2$ ; (c)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{lutidine } 3,4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; (d)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{lutidine } 3,5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

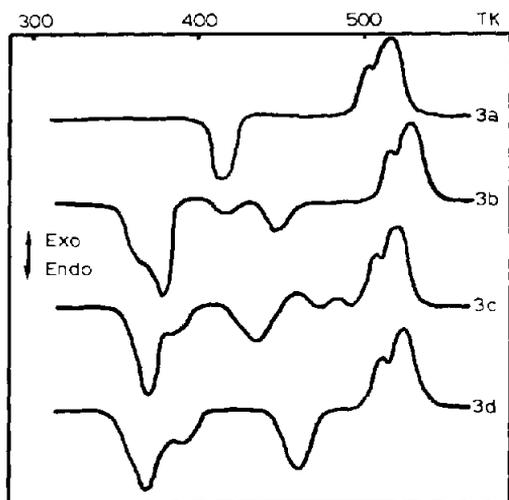
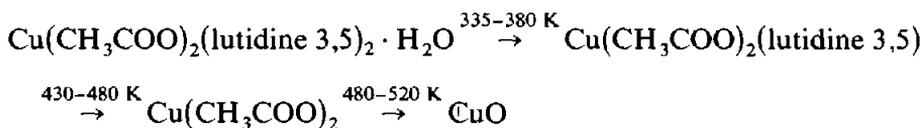


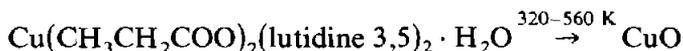
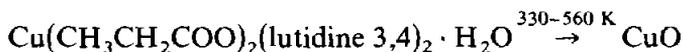
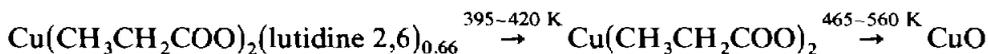
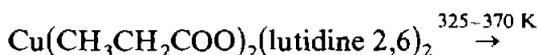
Fig. 3. Courbes d'ATD à l'air: (a)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{lutidine } 2,4)$ ; (b)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{lutidine } 2,6)_2$ ; (c)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{lutidine } 3,4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; (d)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{lutidine } 3,5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



Ces décompositions sont confirmées par les courbes d'ATD, le départ des molécules d'amines se traduisant par des pics endothermiques et la décomposition de l'acétate par une pic fortement exothermique.

### Propionates de cuivre

On peut résumer les décompositions par les schémas suivants et la Fig. 4:



Dans le Tableau 2 nous avons mis en évidence les intermédiaires observés lors de la décomposition thermique à l'air des différents composés en fonction de l'amine utilisée. Cette disposition permet de rendre compte de la relative homogénéité du comportement des trois carboxylates vis à vis de

TABLEAU 2  
 Mise en évidence des composés intermédiaires obtenus lors de la décomposition thermique en fonction de l'ammine (L) utilisée

Ligand	Composé solvaté de départ	Premier composé intermédiaire	Deuxième composé intermédiaire	Carboxylate non solvaté
Lutidine 2,4	$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{L}_2$	$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{L}$	-	-
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L}$	-	-	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{L}$	-	-	-
Lutidine 2,6	$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{L}_2$	$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{L}_{0,66}$	-	-
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L}_2$	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L}_{0,66}$	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L}_{0,33}$	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{L}_2$	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{L}_{0,66}$	-	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$
Lutidine 3,4	$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{L}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	-	-
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L}$	-	-
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{L}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	-	-
Lutidine 3,5	$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{L}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	-	-
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{L}$	-	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{L}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	-	-

Dans tous les cas le terme de la décomposition thermique est l'oxyde de cuivre  $\text{CuO}$ .

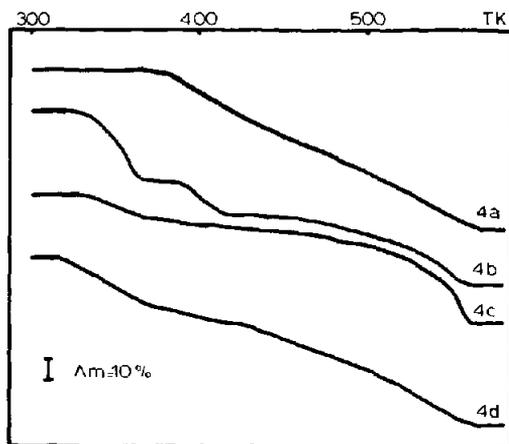


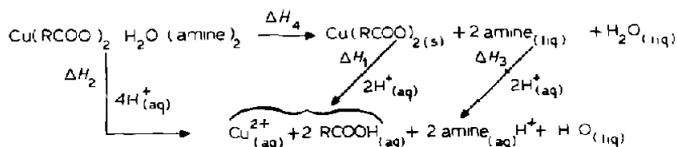
Fig. 4. Courbes de TG à l'air: (a)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{lutidine } 2,4)$ ; (b)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{lutidine } 2,6)_2$ ; (c)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{lutidine } 3,4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; (d)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{lutidine } 3,5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

l'amine complexante. On peut noter toutefois que ce sont les acétates qui se décomposent avec le maximum d'intermédiaires stables en passant notamment par le stade acétate de cuivre anhydre.

#### ENTHALPIES STANDARDS DE FORMATION

Cette détermination a été effectuée en mesurant les enthalpies de dissolution en milieu acide ( $\text{HClO}_4$  4 N). Nous ne décrivons pas l'appareillage utilisé ni les précautions expérimentales nécessaires signalées dans des travaux antérieurs [7].

Nous avons utilisé le cycle des réactions suivantes:



Ce cycle permet le calcul des enthalpies standards de formation des complexes, nous avons en effet:

$$\Delta H_4 = \Delta H_2 - \Delta H_1 - 2\Delta H_3$$

$$\Delta H_4 = \Delta H_{f, \text{Cu}(\text{RCOO})_2}^0 + 2\Delta H_{f, \text{amine}_{(\text{liq})}}^0 + \Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}}^0 - \Delta H_{f, \text{Cu}(\text{RCOO})_2(\text{amine})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}}^0$$

Nous avons mesuré les enthalpies de dissolution  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$  et  $\Delta H_3$  et calculé  $\Delta H_4$  à partir des valeurs trouvées. Les enthalpies standards de formation des

amines, de l'eau et des carboxylates anhydres étant connues (Tableaux 3 et 4) et il est donc possible d'en déduire l'enthalpie standard de formation du complexe solide.

Les valeurs des enthalpies de dissolution des solvates sont la moyenne de

TABLEAU 3

Enthalpies de solution en milieu acide  $\Delta H_3$  et enthalpies standards de formation  $\Delta H_f^0$  des amines (valeurs en  $\text{kJ mol}^{-1}$ )

	$\Delta H_3$ (enthalpies de solution en milieu acide)	$\Delta H_f^0$ (liquide)	$\Delta H_f^0$ (gaz)
H <sub>2</sub> O		-285,9 [8]	-241,9 [8]
Lutidine 2,4	-48,2 ± 0,7	16,06 [9]	63,87 [10]
Lutidine 2,6	-51,3 ± 0,9 -50,18 [11]	12,59 [9]	58,68 [10]
Lutidine 3,4	-43,5 ± 0,3	18,21 [9]	70,02 [10]
Lutidine 3,5	-42 ± 0,2	22,39 [9]	72,79 [10]

TABLEAU 4

Enthalpies de dissolution  $\Delta H_1$  et enthalpies standards de formation  $\Delta H_f^0$  des carboxylates anhydres (valeur en  $\text{kJ mol}^{-1}$ )

Carboxylates	$\Delta H_1$	$\Delta H_f^0$ (solide)
Cu(HCOO) <sub>2</sub>	-5,2	-781,4 [8]
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	-14	-893,6 [8]
Cu(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub>	-17	-936,7 [12]

TABLEAU 5

Valeurs des enthalpies de formation et de dissociation des solvates en  $\text{kJ mol}^{-1}$

	$\Delta H_2$	$\Delta H_4$	$\Delta H_f^0$	$\Delta H_5$ ou $\Delta H'_5$
Cu(HCOO) <sub>2</sub> (lutidine 2,4) <sub>2</sub>	-40,8	60,8	-810,1	156,4
Cu(HCOO) <sub>2</sub> (lutidine 2,6) <sub>2</sub>	-47	61,4	-817,6	153,5
Cu(HCOO) <sub>2</sub> (lutidine 3,4) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	-11	81,2	-1112,1	228,8
Cu(HCOO) <sub>2</sub> (lutidine 3,5) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	0	89,2	-1111,7	234,0
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (lutidine 2,4)	-30,2	32	-909,5	79,7
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (lutidine 2,6) <sub>2</sub>	-71,3	45,9	-914,3	138,0
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (lutidine 3,4) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	-24,4	76,6	-1219,7	224,2
Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (lutidine 3,5) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	-25,5	72,5	-1207,2	217,3
Cu(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> (lutidine 2,4)	-27,1	38,1	-958,7	85,9
Cu(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> (lutidine 2,6) <sub>2</sub>	-79,3	40,3	-951,8	133,4
Cu(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> (lutidine 3,4) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	-38	66	-1252,2	213,6
Cu(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> (lutidine 3,5) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	-50,6	50,4	-1228,2	195,2
Cu(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> (lutidine 3,5)	-31,6	27,4	-941,7	77,8

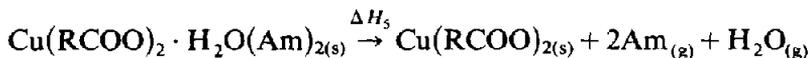
TABLEAU 6

Valeurs des incréments  $\Delta$  d'augmentation de  $\Delta H_f^0$  pour des composés de formules identiques

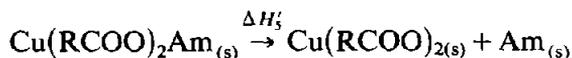
Amines complexantes	composés de départ <sup>a</sup>	$\Delta H_f^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Différence entre les enthalpies de formation (kJ mol <sup>-1</sup> )
Lutidine 2,6	Cu(R <sub>1</sub> COO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	-817,6	
	Cu(R <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	-914,3	-96,7
	Cu(R <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub>	-952,8	-38,5
Lutidine 3,4	Cu(R <sub>1</sub> COO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	-1112,1	
	Cu(R <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	-1219,7	-107,6
	Cu(R <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	-1252,2	-32,5
Lutidine 3,5	Cu(R <sub>1</sub> COO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	-1111,7	-95,5
	Cu(R <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	-1207,2	-21
	Cu(R <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	-1128,2	

<sup>a</sup> R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>-; R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-.

six déterminations. L'intervalle d'incertitude de nos mesures est de l'ordre de 5%. L'ensemble des résultats figure dans le Tableau 5. Les réactions de dissociation possibles pour ces solvates sont les suivantes:



ou



Dans le Tableau 6 nous avons répertorié pour des composés de départ de formules identiques les valeurs des enthalpies de formation et les différences calculées entre les  $\Delta H_f^0$ . On peut remarquer, en ce qui concerne les complexes ne différant que par l'isomérisie d'un ligand Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(lutidine 3,4)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O et Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(lutidine 3,5)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O par exemple, la faible différence relative des enthalpies de formation (-1219,7 et -1207,2 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivement et -1112,1 et -1111,7 kJ mol<sup>-1</sup> pour les complexes similaires obtenus avec le formiate de cuivre). D'autre part, nous observons des valeurs relativement voisines des incréments  $\Delta$  d'augmentation de  $\Delta H_f^0$  lorsque l'on passe du formiate à l'acétate, puis au propionate. Nous rappelons que la constance de cet incrément pour un composé organique n'est pas, en général, respectée pour les premiers termes, les formules dites à deux paramètres (formule de Rossini et coll. [8] par exemple):  $\Delta H_f^0 = a + bm$  ne se vérifiant que pour  $m > 3$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 M.A. Bernard, A. Busnot, D. Cornet et J.F. Le Querler, Rev. Chim. Miner., 19 (1982) 80.
- 2 M.M. Borel, A. Busnot, F. Busnot et A. Leclaire, Rev. Chim. Miner., 17 (1980) 202.

- 3 M.M. Borel, A. Busnot, F. Busnot, A. Leclaire et M.A. Bernard, *Rev. Chim. Miner.*, 17 (1980) 370.
- 4 M.M. Borel, A. Busnot, F. Busnot, A. Leclaire et M.A. Bernard, *Rev. Chim. Miner.*, 18 (1981) 74.
- 5 M.M. Borel, A. Busnot, F. Busnot, A. Leclaire et M.A. Bernard, *Rev. Chim. Miner.*, 18 (1981) 235.
- 6 M.M. Borel, A. Busnot, F. Busnot et A. Leclaire, *Thermochim. Acta*, 31 (1979) 189.
- 7 M.A. Bernard et F. Busnot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 3045.
- 8 E.J. Prosen, N.H. Johnson et F.D. Rossini, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 37 (1946) 51.
- 9 J.D. Cox, *Trans. Faraday Soc.*, 56 (1960) 959.
- 10 J.D. Cox et H.A. Gundry, *J. Chem. Soc.*, (1958) 1019.
- 11 J.W. Wilson et I.J. Worrall, *J. Chem. Eng. Data*, 13 (1968) 537.
- 12 M. Le Van et G. Perinet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 2681.