

RÔLE DE L'ACIDE ACÉTIQUE DANS L'ÉLABORATION DES GELS DE ZIRCONIUM À PARTIR DE $Zr(OPr)_4$

Ch. BEN AMARA, N. GHARBI, H. ZARROUK

Laboratoire de chimie des matériaux, Faculté des sciences, Département de chimie,
Campus Universitaire 1060 Tunis, Tunisie

RÉSUMÉ : L'élaboration de gels de zirconium à partir du propylate $Zr(OPr)_4$ est étudiée en fonction des rapports $h = H_2O/Zr(OPr)_4$ et $k = CH_3COOH/Zr(OPr)_4$. L'expérience montre que ces gels peuvent être obtenus en absence de tout apport externe d'eau, celle-ci étant formée in-situ par action de CH_3COOH sur $nPrOH$. L'acide acétique réagit avec $Zr(OPr)_4$ pour donner des espèces mixtes $Zr(OPr)_x(Ac)_y$ dans lesquelles les ions acétate jouent le rôle de ligand bidentés en mettant en jeu leurs deux atomes d'oxygène : ils se lient au zirconium soit par pont soit par chélation. Ces ligands résistent à l'action de l'eau et ne partent que par un chauffage au delà de 200 °C.

I. Introduction.

L'état gel est connu depuis le début du siècle dernier [1]. Cependant, ce n'est que depuis quelques années qu'un regain d'intérêt s'est manifesté pour cet état particulier de la matière qui semble tout à fait prometteur dans le cadre des recherches de matériaux nouveaux pour différents usages [2-9].

Les gels peuvent être élaborés à partir de réactifs organiques ou inorganiques en mettant en jeu des réactions d'hydrolyse et de polycondensation. Les alcoolates des métaux $M(OR)_n$, avec M un métal de valence n et OR un groupement alcoxy, ont été largement employés pour préparer des gels. Bradley et coll. [10] ont consacré une grande partie de leurs travaux à l'étude de ces alcoolates et en particulier ceux de titane et de zirconium. Ils ont montré en particulier que l'hydrolyse partielle des composés $Zr(OR)_4$ conduit à des polymères d'oxy-alcoxydes de formule générale $[ZrO_x(OR)_{4-2x}]_p$. Le degré de polymérisation (p) est fonction du rapport $h = H_2O/Zr(OR)_4$. Outre ce rapport h, d'autres facteurs semblent jouer des rôles fondamentaux lors de l'élaboration des gels de zirconium par les réactions d'hydrolyse polycondensation : mode d'addition de l'eau, présence d'un acide organique ou minéral, rapport $k = \text{Acide}/Zr(OPr)_4$, nature du solvant, température etc.

Les équipes de recherche travaillant sur les gels simples ou composites des métaux visaient essentiellement les produits finals et leurs applications possibles sans se préoccuper particulièrement des mécanismes réactionnels mis en jeu ni des rôles précis joués par les facteurs physico-chimiques régissant l'élaboration des gels. Ce n'est que récemment, qu'on a commencé à développer des travaux d'investigation systématique pour une meilleure compréhension du phénomène de gélification [11-13]. Le présent travail cadre avec cette nouvelle approche. Nous l'avons consacré aux gels de zirconium notamment dans le but d'élucider le rôle de l'acide acétique utilisé dans nos préparations.

II. Préparation des gels de zirconium

Afin de définir au mieux les facteurs intervenant dans le processus de gélification, nous avons réalisé tous nos essais à la température ambiante, dans le même type de flacon (pillulier de 25 ml) en employant à chaque fois un volume de mélange réactionnel de l'ordre de 10 ml. Le pillulier renfermant ce mélange est maintenu clos pour éviter l'évaporation du solvant et l'action éventuelle de l'humidité de l'air. Dans ces conditions, le phénomène de gélification ne semble

plus dépendre que des quantités relatives des réactifs mis en jeu.

Toutes nos préparations ont lieu à partir de propylate de zirconium $Zr(OPr^n)_4$ (Ventron 95 %), "pur" ou en solution dans le n-propanol (Prolabo, Purum > 99 %), d'acide acétique (Prolabo, 99,7 %) et d'eau. Trois paramètres sont étudiés : concentration de $Zr(OPr^n)_4$ dans le n-propanol, rapports molaires $h = \frac{H_2O}{Zr(OPr^n)_4}$ et $k = \frac{CH_3COOH}{Zr(OPr^n)_4}$

Deux de ces paramètres sont maintenus fixes quand le troisième varie.

III. Influence de la concentration de l'eau

Pour étudier l'influence de la concentration de l'eau, nous avons fixé à 0,1 M la concentration de $Zr(OPr^n)_4$ dans du n-propanol, le rapport k étant maintenu constant et égal soit à 0,4 soit à 0,7. Le tableau I rassemble les résultats obtenus.

| (H_2O) mol/l | h | Temps de gélification en mn* | | Aspect du gel |
|----------------|----|------------------------------|---------|---------------|
| | | k = 0,4 | k = 0,7 | |
| 1 | 10 | 60 | 66 | Translucide |
| 2 | 20 | 15 | 50 | " |
| 3 | 30 | 5 | 48 | " |
| 4 | 40 | 3 | 48 | " |

* Le temps de gélification est défini comme étant la durée nécessaire pour que le milieu réactionnel devient rigide.

TABLEAU I : Influence de la concentration de l'eau quand $(Zr(OPr^n)_4) = 0,1$ M.

Il se dégage du tableau I que le temps de gélification diminue quand h augmente. Cette diminution est plus rapide pour k = 0,4 que pour k = 0,7. Cependant pour les valeurs élevées de h et pour un rapport k donné, le temps de gélification semble tendre vers une limite inférieure plus vite atteinte pour k = 0,7 que pour k = 0,4. Cela signifierait que la vitesse du processus de gélification n'est pas contrôlée seulement par la concentration de l'eau dans le milieu. D'autre part nous constatons qu'à mesure que h diminue, les temps de gélification, pour k = 0,4 et k = 0,7, se rapprochent pour devenir pratiquement égaux quand $h \leq 10$.

IV. Influence de la concentration en acide acétique

Deux séries d'expériences, analogues à celles décrites précédemment, sont réalisées avec des mélanges formés de 10 ml de solution 0,1 M de $Zr(OPr^n)_4$ dans du n-propanol, additionnés de quantités variables

| (CH_3COOH) mol/l | h | Temps de gélification en mn | | Aspect du gel |
|--------------------|-----|-----------------------------|--------|---------------|
| | | h = 30 | h = 40 | |
| 0,02 | 0,2 | 4 | 2 | Translucide |
| 0,04 | 0,4 | 7 | 3 | " |
| 0,07 | 0,7 | 48 | 44 | " |
| 0,1 | 1 | 68 | 60 | " |

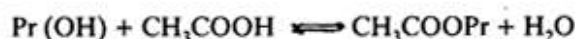
TABLEAU II : Influence de la concentration de l'acide acétique quand $(Zr(OPr^n)_4) = 0,1$ M.

d'acide acétique. Le rapport h est maintenu constant et égal soit à 30 soit à 40 (tableau II).

Nous constatons que dans l'intervalle $0,2 \leq k \leq 1$, une augmentation de la concentration en acide acétique ralentit progressivement le processus de gélification même si la quantité d'eau est importante (h = 40). D'autre part, pour les valeurs élevées de k, les temps de gélification semblent devenir peu sensibles à ce paramètre.

V. Influence de la concentration de $Zr(OPr^n)_4$

La première série d'expériences (tableau I) montre que le phénomène de gélification peut avoir lieu pour des valeurs de h relativement faibles, d'autre part, il est bien connu que les alcoolates en général, sont très sensibles à la présence d'eau. Cela nous a incités à effectuer une série de préparations en partant seulement de la solution alcoolique de $Zr(OPr^n)_4$ et d'acide acétique. L'eau nécessaire à l'hydrolyse du propylate de zirconium serait formée in-situ suite à la réaction d'estérification du propanol (solvant) par l'acide acétique :



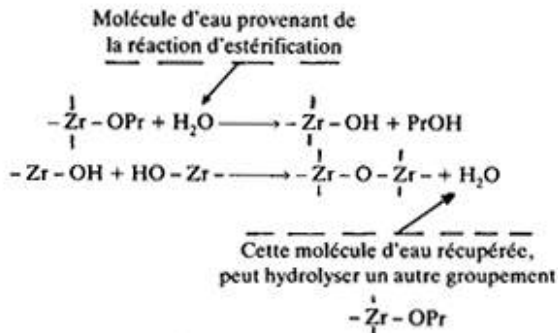
Le tableau III rend compte des résultats obtenus.

| $(Zr(OPr^n)_4)$ mol/l | Temps de gélification | Aspect du gel |
|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| 3 | 1 jour | Transparent |
| 2 | 1 jour 4 heures | Transparent |
| 1 | 1 jour 18 heures | Translucide |
| 0,7 | 2 jour 6 heures | Opalescent |
| 0,5 | 4 jour 6 heures | Opalescent |
| 0,1* | - | Solution colloïdale |

* le gel ne se forme pas même après plusieurs mois

TABLEAU III : Influence de la concentration du propylate de zirconium pour k = 2.

Pour des concentrations de Zr (OPrⁿ)₄ supérieures à 0,5 mol.l⁻¹, les gels se forment bien en absence de tout apport externe d'eau. Cependant les temps de gélification observés dans ces expériences sont nettement plus longs que ceux enregistrés lorsque le milieu réactionnel est additionné d'eau. Cela s'explique en tenant compte de la lenteur de la réaction d'estérification du n-propanol par l'acide acétique. Sur le plan cinétique, il est probable que le défaut d'eau soit compensé par une grande concentration initiale en Zr (OPrⁿ)₄ : la présence de cet alcoolate en "grande quantité" dans le milieu permettrait une meilleure rentabilisation des molécules d'eau par un phénomène de recyclage ; l'hydrolyse suivie par la polycondensation remettrait en jeu des molécules d'eau qui réagiraient de nouveau avec d'autres groupements Zr - OPr.



Nous signalons que le phénomène de polycondensation peut aussi avoir lieu avec élimination de molécules d'alcool (PrOH) :



VI. Préparation des gels de zirconium en absence de solvant

Nous avons examiné la possibilité d'obtenir des gels de zirconium en partant du propylate Zr (OPrⁿ)₄ "pur" et d'acide acétique. Pour cela, plusieurs mélan-

| k | Temps de gélification | Aspect du gel |
|-----|-------------------------|-----------------|
| 0,5 | Aucun gel n'est observé | - |
| 1,0 | " " | - |
| 1,2 | " " | - |
| 1,4 | " " | - |
| 1,6 | 4 jours | transparent |
| 1,8 | 26 heures | " |
| 2,0 | 20 heures | " |
| 2,2 | 16 heures | " |
| 2,4 | - | précipité blanc |
| 3,0 | - | précipité blanc |

TABLEAU IV : Préparation de gels de zirconium à partir de Zr (OPrⁿ)₄ et de CH₃COOH.

ges propylate - acide acétique ont été préparés en modifiant à chaque fois le rapport k, sans qu'aucun ajout d'eau n'ait lieu. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.

Ces expériences montrent que pour toutes les valeurs de k indiquées dans le tableau précédent, l'addition d'acide acétique au propylate de zirconium s'accompagne immédiatement d'un échauffement du milieu. Cela suggère qu'il se produit entre les deux réactifs une réaction à la fois rapide et exothermique. Pour cette raison, les temps de gélification portés dans le tableau IV n'ont qu'une valeur intrinsèque puisqu'ils ne sont pas mesurés exactement à la même température.

Pour k < 1,6 aucun gel n'est obtenu, les solutions restant limpides même après plusieurs mois. Cependant en leur ajoutant une petite quantité d'eau, nous voyons apparaître dans le milieu un précipité blanc alors que le liquide surnageant prend lentement l'aspect d'un gel translucide. La quantité de précipité diminue lorsque k est augmenté de 0,5 à 1,6. Elle devient nulle pour k = 1,6.

Pour k > 2,2, il se forme immédiatement un précipité blanc qui, lavé au CCl₄ puis séché vers 100 °C, se présente sous forme d'une poudre blanche soluble aussi bien dans le n-propanol que dans l'eau.

Les résultats de ces expériences montrent qu'il se forme dans le milieu suffisamment d'eau, pour donner lieu aux gels de zirconium (1,6 < k < 2,2). L'eau provient vraisemblablement de la réaction d'estérification du propanol libéré par action de l'acide acétique sur Zr (OPrⁿ)₄. Cette hypothèse suppose que l'acide joue un double rôle : il réagit en partie avec le propylate de zirconium en se substituant aux groupements OPr qui partent sous forme d'alcool PrOH, l'autre partie de l'acide réagit avec cet alcool pour donner l'eau indispensable à la réaction d'hydrolyse. Cela expliquerait la nécessité de mettre dans le milieu une quantité d'acide supérieure à une certaine limite (k > 1,6). L'obtention d'un précipité, par addition d'eau mise en jeu est insuffisante pour protéger toutes les molécules de Zr (OPrⁿ)₄ contre une réaction d'hydrolyse brutale par l'eau. La formation du gel dans le liquide surnageant ferait intervenir seulement la partie de Zr (OPrⁿ)₄ ayant initialement réagi avec l'acide acétique.

VII. Étude par spectroscopie infra-rouge

Nous avons étudié le processus de gélification par spectroscopie I.R. à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 983, fonctionnant dans la gamme 200 à 4000 cm⁻¹. Les solutions et les gels sont placés entre deux lames de chlorure d'argent, alors que les xérogels sont broyés, dilués dans KBr puis pastillés.

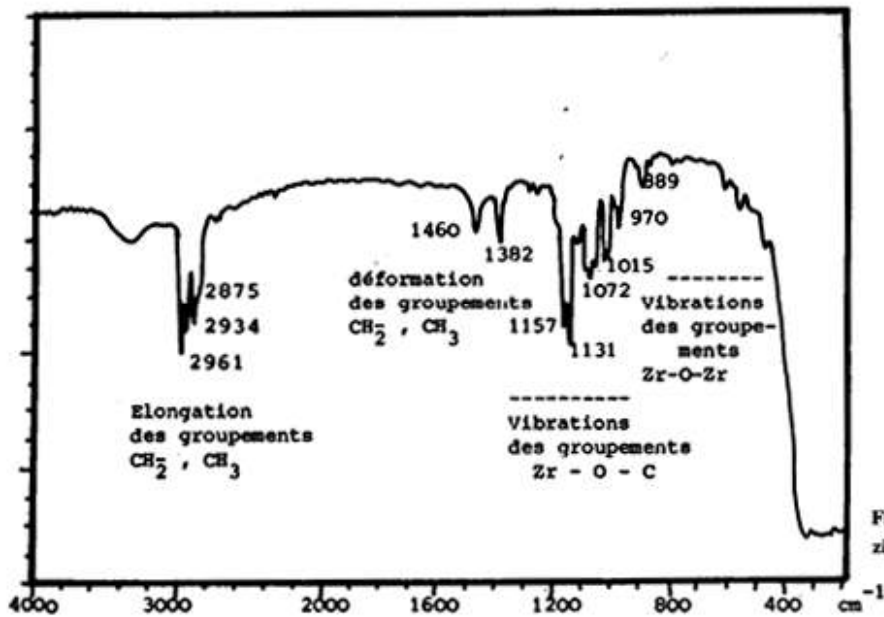


Fig. 1.a - Spectre I.R. du propylate de zirconium pur.

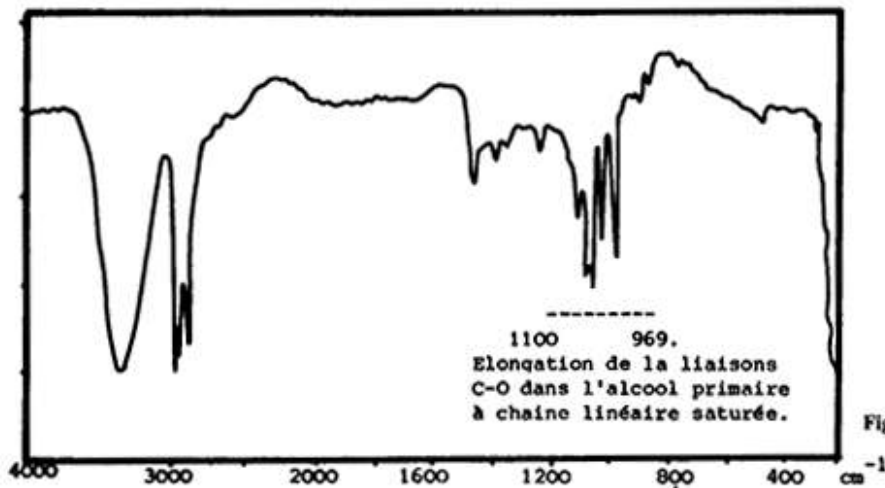


Fig. 1.b - Spectre I.R. du n-propanol.

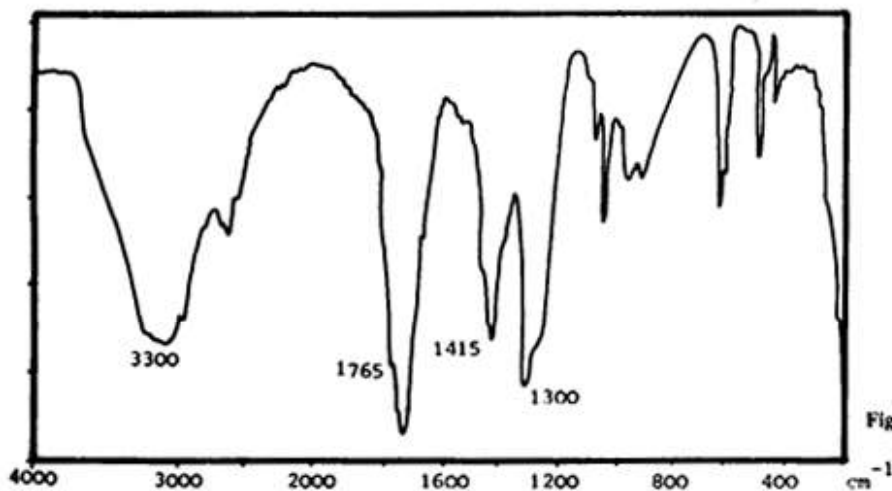


Fig. 1.c - Spectre I.R. de l'acide acétique.

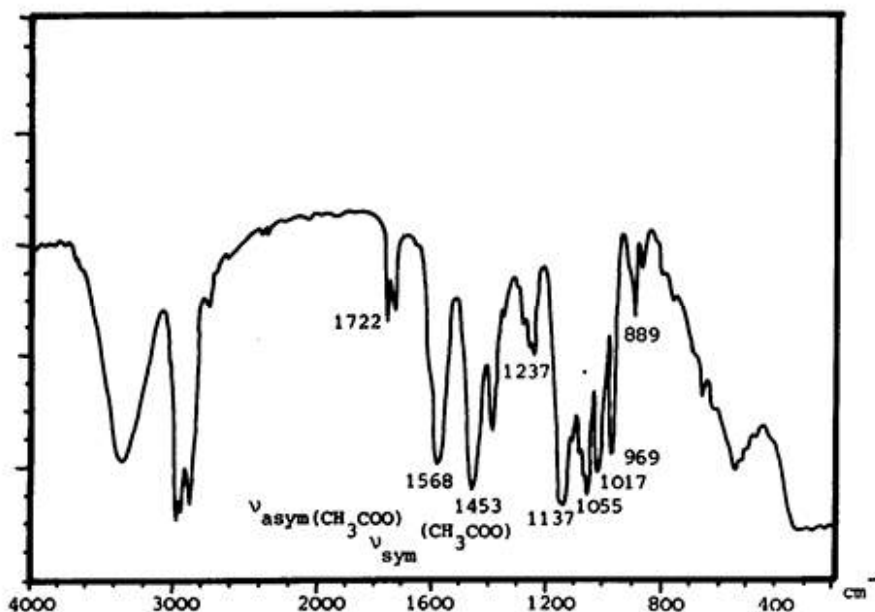
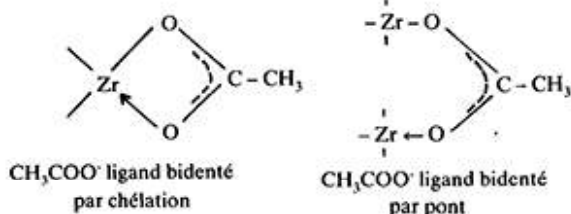


Fig. 2 - Spectre I.R. du mélange obtenu par addition d'acide acétique au propylate de zirconium pur dans le rapport $k = 0,5$.

Les figures (1.a, b, c) représentent les spectres d'absorption infra-rouge du propylate de zirconium, du n-propanol et de l'acide acétique. Ces spectres sont donnés pour servir de références dans la suite de notre étude.

La figure 2 correspond au spectre I.R. du mélange d'acide acétique et de propylate de zirconium "pur", pris dans le rapport $k = \text{CH}_3\text{COOH}/\text{Zr}(\text{OPr})_4 = 0,5$. Nous constatons qu'en plus des bandes dues aux réactifs mis en jeu, il apparaît deux nouvelles bandes intenses, l'une à 1580 cm^{-1} et l'autre à 1453 cm^{-1} . Ces deux bandes peuvent être attribuées aux ions acétate intervenant comme ligands directement liés au zirconium [14]. La fréquence de séparation ($\Delta\nu = 115 \text{ cm}^{-1}$) entre $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3\text{COO})$ à 1568 cm^{-1} et $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3\text{COO})$ à 1453 cm^{-1} , laisse penser que l'ion acétate agit comme un ligand bidenté mettant en jeu ses deux atomes de zirconium par chélation ou s'il est lié à deux atomes de zirconium (complexe binucléaire) en formant un pont :



Les bandes caractéristiques des liaisons $\text{Zr}-\text{O}-\text{C}$ du propylate de zirconium (région entre 1157 et 1017 cm^{-1}) sont encore présentes. Cela prouve qu'une

partie des groupements $\text{Zr}-\text{OPr}$ n'est pas affectée par la réaction de complexation.

Le spectre représenté par la figure 3, concerne le mélange $\text{Zr}(\text{OPr})_4 - \text{CH}_3\text{COOH}$ pris dans le rapport $k = 1$. La comparaison de ce spectre avec celui de la figure 2, montre qu'il y a un basculement des intensités des bandes dues aux liaisons $\text{Zr}-\text{O}-\text{C}$ du propylate et celles dues à l'élongation de la liaison $\text{C}-\text{O}$ dans le propanol (zone comprise entre 969 et 1140 cm^{-1}). Ce qui suggère que la complexation du zirconium par les ions acétate libère des molécules du n-propanol, lequel alcool réagit avec l'acide acétique, resté libre, pour donner l'eau et l'acétate de propyle. La présence de cet ester dans le milieu est confirmée par l'apparition nette de la bande à 1722 cm^{-1} et par l'épaule à 1270 cm^{-1} , tous deux caractéristiques d'un ester. Par conséquent, une augmentation du rapport k conduit à une complexation plus poussée du zirconium et soustrait davantage ce métal à l'action directe de l'eau.

Pour $k = 2$, le mélange $\text{Zr}(\text{OPr})_4 - \text{CH}_3\text{COOH}$ donne lieu à un gel qui, abandonné à l'air libre et à la température ambiante, subit une diminution importante de son volume (retrécissement). Le spectre I.R. correspondant au gel final est représenté par la figure 4. Nous constatons essentiellement la persistance des deux bandes à 1552 et 1454 cm^{-1} caractéristiques des ligands acétate liés au zirconium. En chauffant ce même gel à 150 , 200 puis $400 \text{ }^\circ\text{C}$, nous voyons disparaître progressivement les deux bandes à 1552 et 1454 cm^{-1} . A $400 \text{ }^\circ\text{C}$, ces signaux ne sont plus du tout observés (figure 5). Néanmoins la persistance de ces

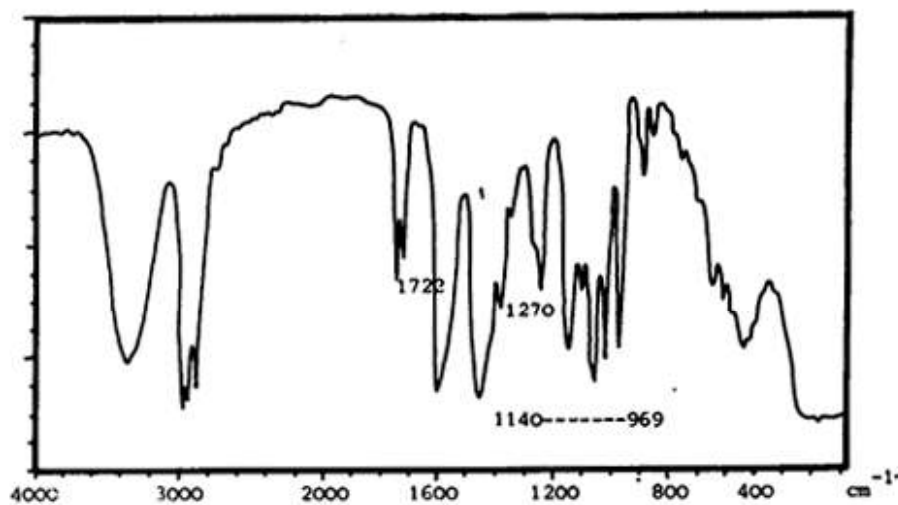


Fig. 3 - Spectre I.R. du mélange $Zr(OPr)_4 - CH_3COOH$ pris dans le rapport $k = 1$.

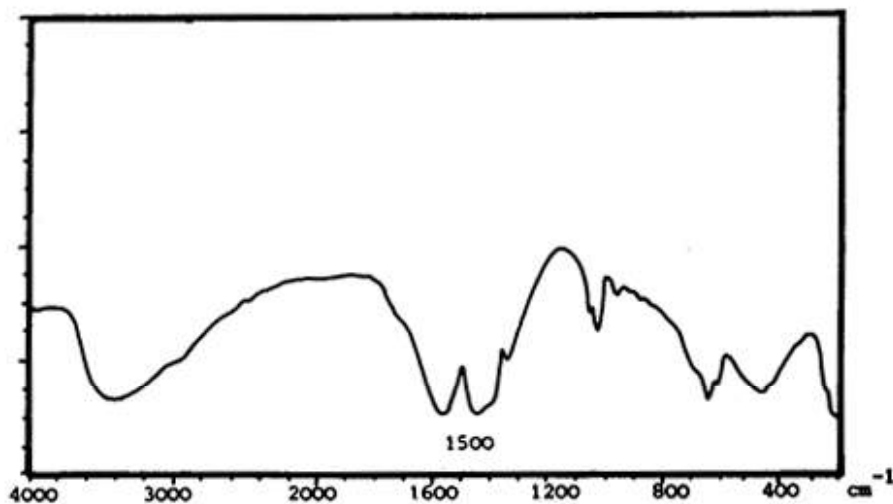


Fig. 4 - Spectre I.R. du gel obtenu à partir du mélange $Zr(OPr)_4 - CH_3COOH$ pris dans le rapport $k = 2$ et séché à l'air et à la température ambiante.

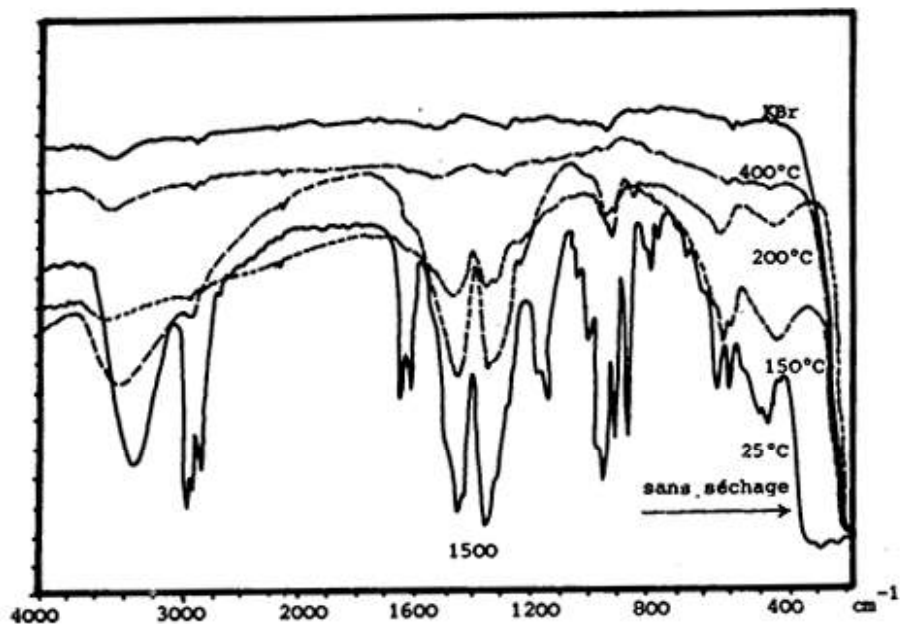


Fig. 5 - Spectre I.R. du gel obtenu pour $k = 2$ et séché à 150, 200 et 400 °C à l'air libre.

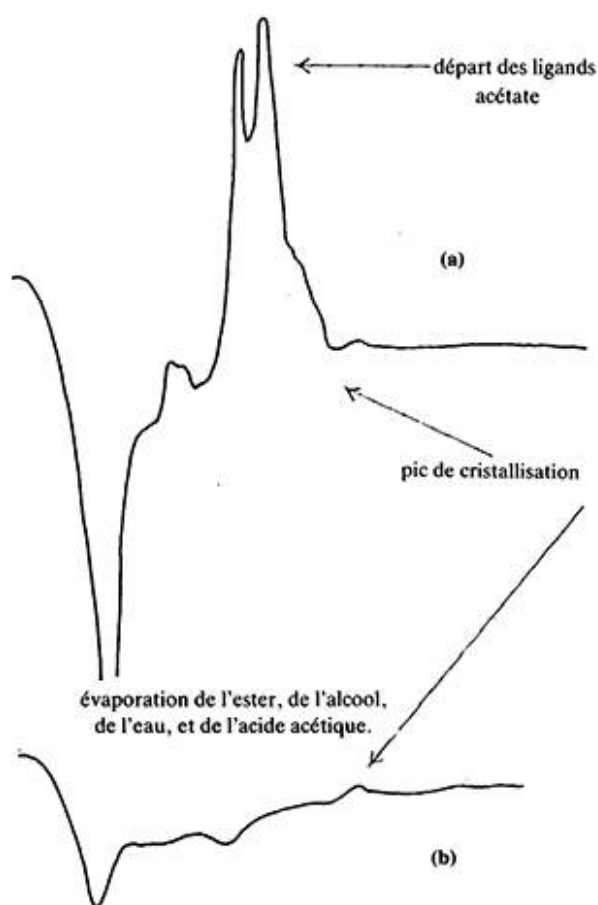


Fig. 6 - Courbes A.T.D. du gel obtenu pour $k = 2$
 (a) chauffage sous air,
 (b) chauffage sous azote.

deux bandes à une température de l'ordre de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ témoigne de la stabilité des complexes formés.

Le précipité blanc obtenu dans le cas où $k > 2,4$, lavé au CCl_4 puis séché à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ donne lieu à un spectre d'absorption I.R. dans lequel nous trouvons encore les deux bandes (1452 et 1560 cm^{-1}) assignées aux ions acétate jouant le rôle de ligand vis-à-vis du zirconium. Ce précipité ne peut être considéré comme étant le tétraacétate de zirconium $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, composé covalent caractérisé par une très faible stabilité même dans les conditions ordinaires où il a tendance à se transformer en $\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ par perte de deux molécules d'acide acétique [15]. Il a été prouvé d'autre part que dans ce composé le groupement ZrO n'a pas du tout les propriétés chimiques de l'ion zirconyle ZrO^{2+} [16]. Les données de la littérature suggèrent qu'il s'agirait d'un "acétate polymérisé par pont oxygène", argument qui semble bien trouver sa confirmation par la présence des deux bandes indiquées ci-dessus.

VIII. Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle du gel précédent ($k = 2$), chauffé sous air (figure 6.a) ou sous azote (figure 6.b) montre plusieurs signaux correspondants à des effets thermiques de signes différents :

- un pic "endothermique" assez intense qui commence à se manifester pratiquement dès la température ambiante et se poursuit jusqu'à environ $270\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nous l'attribuons à l'évaporation de l'alcool propylique ($t_{\text{ch}} = 97,4\text{ }^{\circ}\text{C}$), de l'acétate de propyle ($t_{\text{ch}} = 99\text{ }^{\circ}\text{C}$) et de l'eau, tous les trois formés in-situ ;
- un second pic, "endothermique" et peu intense qui s'étale entre 230 et $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ environ. Il est probable-

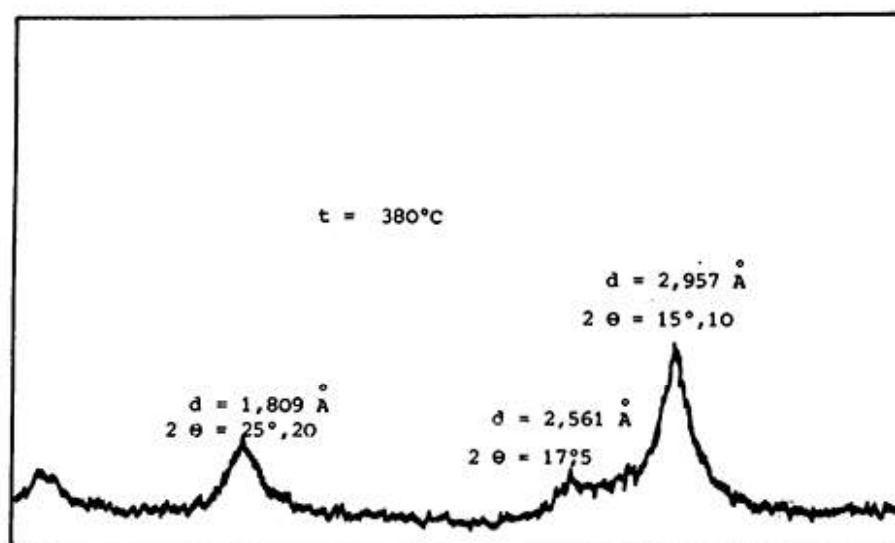


Fig. 7 - Spectre de diffraction R.X. du gel obtenu pour $k = 2$, chauffé à $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 2 heures.

ment dû au départ de l'acide acétique, resté enfermé, dans le réseau du gel chauffé et devenu assez compact :

- un pic "exothermique" de faible intensité qui commence à apparaître vers 500 °C. Nous l'assignons à la cristallisation du gel de zirconium qui, à cette température, se trouve entièrement débarrassé des groupements acétate. Le départ de ces groupements, par combustion, est révélé par les deux pics "exothermiques" intenses que nous observons seulement lorsque l'échantillon est chauffé sous air. Ces deux pics apparaissent entre 360 et 500 °C. Leur séparation suggère que les ligands acétate ne sont pas liés de la même manière au zirconium. Ce qui confirme vraisemblablement leurs comportements en ligands bidentates par chélation et par pont.

Le spectre de diffraction des rayons X enregistré pour le même échantillon ($k = 2$) chauffé à 380 °C pendant deux heures, montre que la cristallisation de cet échantillon a déjà commencé. La phase en cours de formation est du ZrO_2 quadratique métastable à basse température. L'écart entre la température de cristallisation révélée par A.T.D. ($t \approx 500$ °C) et celle pour laquelle la diffraction X donne des signaux ($t = 380$ °C), s'expliquerait par la différence entre les modes de chauffage.

IX. Discussion

Les résultats de nos travaux montrent que l'élaboration de gels de zirconium par hydrolyse du propylate $Zr(OPr^n)_4$ "pur" ou en solution dans du n-propanol est possible à condition de l'ajouter au préalable d'une certaine quantité d'acide acétique. Les anions acétate, apportés par l'acide semblent former avec le propylate de zirconium un composé mixte $Zr(OPr)_4(Ac)_y$ qui jouerait le rôle d'intermédiaire réactionnel beaucoup moins réactif vis-à-vis de l'eau que le propylate même. Les ligands acétate seraient liés au zirconium de deux manières différentes au moins : il s'agirait d'une complexation par chélation et d'une autre par pont donnant lieu à des espèces bi- ou polynucléaires. La substitution des ions acétate aux groupements propoxy serait à l'origine de la formation du n-propanol dans le milieu. Cet alcool est estérifié par l'acide acétique n'ayant pas réagi avec $Zr(OPr^n)_4$ et l'eau produite par cette réaction est suffisante (lorsque $k > 1,6$ et $Zr(OPr^n)_4$ est employé "pur") pour hydrolyser les espèces $Zr(OPr)_x(Ac)_y$.

Toutefois, l'expérience révèle que cette hydrolyse n'affecte pratiquement pas les ligands acétate : ceux-ci nécessitent un chauffage jusqu'à une température supérieure à 200 °C pour partir. Ainsi le rôle de l'acide acétique dans le processus de gélification n'est pas celui d'un catalyseur ; c'est un réactif qui prend pleinement part dans les réactions qui ont lieu sans être régénéré, du moins en grande partie. Son rôle essentiel serait de diminuer la réactivité du zirconium en bloquant partiellement la valence de ce métal par complexation.

soumis en mars 1988
accepté en septembre 1988

Remerciements : Nous remercions vivement l'équipe de recherche du laboratoire de Spectroscopie du Solide, dirigée par le professeur J. Livage à Jussieu - Paris VI.

RÉFÉRENCES

1. Kireev V. - Cours de Chimie Physique, Ed. Mire, 1975 Moscou, 498-537.
2. Hentch L.L. and Ulrich D.R., eds. - Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Wiley - Interscience, 1984 New-York.
3. Brinker C.J., Clark D.E. and Ulrich D.R. - eds., Better ceramics Through Chemistry, Elsevier - North Holland, 1984 New-York.
4. Klein L.C. - *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1985, **15**, 277.
5. Roy R. - *J. Am. Ceram. Soc.*, 1969, **51** (6), 344.
6. Yoldas B.E. - *J. Mater. Sci.*, 1979, **14**, 1843-1849.
7. Dislich H. - *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1971, **10** (6), 363-370.
8. Kamiya K., Sakka S., Tatemichi Y. - *J. Mater. Sci.*, 1980, **15**, 1765-1771.
9. Dislich H. - *J. Non Cryst. Solids*, 1983, **37**, 371-388.
10. Bradley D.C., Mehrotra R.C. and Gaur D.P. - Metal Alkoxides, Ed. Academic Press, 1978.
11. Yoldas B.E. - *J. Mater. Sci.*, 1986, **21**, 1080-1086.
12. Debsikdar J.C. - *J. Non Cryst. Solids*, 1986, **86**, 231-240.
13. Dœuff S., Henry M., Sanchez C., Livage J. - *J. Non Cryst. Solids*, 1987, **89**, 206-216.
14. Nakamoto K. - Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3rd., Ed. Wiley, 1978 New-York.
15. Remy H. - Treatise of Inorganic Chemistry, Elsevier, Vol. II, 1956, 73.
16. Pascal P. - Nouveau traité de chimie minérale, Ed. Masson et Cie., 1963, Tome IX, 728-29.